

# **Potentialunterstützte Herstellung von Faserverbundwerkstoffen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur**

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät für Maschinenbau

der Technischen Universität Ilmenau

von

**Dipl.-Ing. Erick Stoll**

geboren am 04.07.1976

in Trujillo/Peru

Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil Heinrich Kern (TU Ilmenau)

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Johannes Wilden (TU Ilmenau)

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil Bernhard Wielage (TU Chemnitz)

Eröffnung des Promotionsverfahrens am: 11. April 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 18. September 2006

## Kurzfassung

Die Entwicklung von langfaserverstärkten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen hat in den letzten Jahren wegen der Oxidationsbeständigkeit und der guten thermomechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe stark zugenommen. So sind sie bspw. für Bauteile in Brennkammern, Wärmetauschern oder in der Luft- und Raumfahrt von Interesse.

Die schwierige und teure Fabrikation von Verbundwerkstoffen mit mehreren Gewebelagen begründet die Anwendung des elektrophoretischen Infiltrationsverfahrens (EPI) zur Herstellung der Matrix.

Bei dem EPI-Verfahren wurden Fasergewebe Nextel™ 720 als Verstärkungsmaterial und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Matrixmaterial verwendet. Die Ergebnisse der elektrophoretischen Infiltration werden speziell für diese Materialkombination dargestellt und interpretiert.

Der Hauptteil dieser Arbeit widmet sich den Reaktionsabläufen bei der elektrophoretischen Infiltration. Diesbezüglich wurde für das System  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nextel™ 720 eine Arbeitshypothese aufgestellt und diese experimentell untersucht. Darüber hinaus wurden zwei Techniken, die auf der EPI-Technik basieren, entwickelt und erprobt. Sie werden in dieser Arbeit als Laminationsverfahren und Mehrlageninfiltrationsverfahren bezeichnet.

Die Ergebnisse zeigen, dass beim Mehrlageninfiltrationsverfahren die simultane elektrophoretische Infiltration eine vollständige Ausfüllung der Fasernzwischenräume mit Matrixpartikeln für bis zu sechs Gewebelagen ermöglicht. Damit ist dieses Verfahren der bekannten Schlickertechnik deutlich überlegen.

Die im Labor hergestellten Sinterproben haben einen Faseranteil von 45 % und eine Porosität von ca. 30 %. Sie zeigen das typische quasiduktile Bruchverhalten für keramische Verbundwerkstoffe mit einer schwachen Faser-Matrix-Bindung.

## Abstract

The development of continuous fibre reinforced oxide/oxide-ceramic matrix composite has increased in the last years due to their degradation resistance in oxidation environments and their outstanding thermo-mechanical properties. Their application is of interest for example in components for combustions chambers, heat exchangers or in the aerospace industry.

The very difficult and expensive manufacturing of ceramic matrix composites reinforced with multi-fibre layers justifies the application of the electrophoretic infiltration technique (EPI) to produce the matrix.

The materials used in this work for EPI experiments are Nextel™ 720 fibre mats as reinforcement and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder as matrix. The obtained results of application of the electrophoretic deposition method are described and interpreted for this material combination.

The principal part of this work describes the mechanism of the electrophoretic deposition (EPD). A subsequent section explains in a proposed hypothesis the behaviour of the system  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nextel™ 720. This model was verified by the experimental results. Moreover two techniques, based on the EPI, are described. They are called lamination method and simultaneous multilayer infiltration method.

The results of the simultaneous multilayer infiltration method show a completely filling of matrix powder into six fibre mats obtained in one EPI step. For this reason it is confirmed that the method is much more convenient than the conventional slurry infiltration to produce multilayer ceramic matrix composites.

The sintered composite samples exhibit a fibre volume fraction of 45 % and a porosity of approx. of 30 %. The fabricated ceramic matrix composite samples showed pseudo-ductile fracture behaviour and exhibit a weak bonding at the interface between fibres and matrix.



## **Vorwort**

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Doktorand im Fachgebiet Metallische Werkstoffe und Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Ilmenau. Sie resultiert aus einem Forschungsprojekt, das durch die DFG gefördert wurde. Innerhalb dieses Projektes habe ich als Stipendiat in einem Kooperationsprogramm zwischen dem Katholischen Akademischen Ausländerdienst (KAAD) und der Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) in der Zeit von November 2002 bis Februar 2006 gearbeitet. Ich möchte diesen drei Institutionen und Projektpartnern für ihre Unterstützung herzlich danken.

Für die interessante Themenstellung, die Aufnahme am Werkstoffinstitut und das in mich gesetzte Vertrauen gebührt Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil Heinrich Kern mein Dank.

Mein besonderer Dank gilt PD Dr.-Ing. habil. Horst Günter Krüger für die fachliche Betreuung während der Bearbeitung, die Geduld während meiner Einarbeitungsphase und nicht zuletzt für die vielen wertvollen Diskussionen, Anregungen und Kritiken, die zum Gelingen dieser Arbeit und die Entwicklung meiner Person beigetragen haben.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr.-Ing. habil. Aldo R. Boccaccini für die fachliche Betreuung während meines Aufenthaltes am Imperial College in London, für die vielen wertvollen Diskussionen, für gemeinsame Veröffentlichungen und für die immer freundliche akademische und persönliche Unterstützung.

Meiner Arbeitskollegin Dipl.-Chem. Petra Mahr danke ich sehr für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und die gesammelten Erfahrungen während dieser Zeit.

Für die Unterstützung und das sehr gute Arbeitsklima danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Werkstofftechnik der TU-Ilmenau recht herzlich, im besonderen Dipl.-Ing. Andreas Knote für die wertvollen Diskussionen und die Hilfe bei der ersten Korrektur dieser Arbeit, Dr. rer. nat. Christian Georgi für die Unterstützung bei der Einarbeitung in die Themenproblematik, Dr.-Ing. Kerstin Pfeifer für die REM-Untersuchungen, Dr.-Ing. Bernd Halbedel für die wichtigen Hinweise bei der Entwicklung einer Infiltrationszelle, Meister Winfried Gruner für seine Unterstützung bei der Konstruktion und dem Bau der Zelle, Frau Dipl.-Phil. Irina Hoffman für ihre wertvolle Hilfe. Frau Dipl.-Chem. Karin Sönnichsen danke ich herzlich dafür, dass sie immer für mich da war.

Mein wichtigster Dank gilt Elkita und meiner Familie. Insbesondere meiner Mutter Carolina de Stoll danke ich für ihre Geduld und Kraft, ihren Stolz und ihr Vertrauen in mich sowie die Motivation während dieser Zeit, por todo eso y más muchas gracias mamá.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>III</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlage.....</b>	<b>3</b>
2.1 Verhalten kolloidaler Partikel.....	3
2.2 Stabilität disperser Systeme.....	6
2.3 Elektrophoretische Wanderung dispergierter Partikel.....	10
2.4 Elektrophoretische Abscheidung.....	13
<b>3 Langfaserverstärkte Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe.....</b>	<b>16</b>
3.1 Wichtige Merkmale eines faserverstärkten Verbundwerkstoffes.....	16
3.2 Faser/Matrix-Verhalten eines faserverstärkten Oxidverbundwerkstoffes .....	17
3.3 Typische Herstellungsverfahren für Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe.....	20
<b>4 Ausgewählte Materialien und ihre Charakterisierung .....</b>	<b>25</b>
4.1 Fasergewebe .....	25
4.2 Materialien für Matrices .....	27
4.3 Suspensionen für Matrices .....	29
4.3.1 Suspensionsherstellung.....	29
4.3.2 Suspensionen mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	30
4.3.3 Bimodale Suspensionen mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	32
4.3.4 Suspension $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und ZrO <sub>2</sub> .....	35
4.3.5 Suspensionen mit Mullitprecursoren.....	37
4.4 Verhalten von Nextel™ 720-Fasern in einer Suspension .....	42
<b>5 Elektrophoretische Abscheidung für die Infiltration von Oxidgewebelagen .....</b>	<b>44</b>
5.1 Verfahrensprinzip .....	44
5.2 Reaktionsablauf der Matrixbildung im Fasergewebe.....	46

---

<b>6</b>	<b>Verfahren zur Herstellung von Mehrlagenverbundwerkstoffen .....</b>	<b>50</b>
6.1	Allgemeine Beschreibung der Verfahrensschritte .....	50
6.2	Herstellung von Verbundwerkstoffen nach dem Laminationsverfahren .....	52
6.3	Gleichzeitige Infiltration mehrlagiger Gewebe .....	55
6.4	Mechanische Anforderungen während der Infiltration mehrerer Gewebelagen ..	56
<b>7</b>	<b>Entwicklung einer neuen Infiltrationszelle .....</b>	<b>59</b>
7.1	Anforderungen an den Aufbau der Zelle .....	59
7.2	Einfluss des elektrischen Feldes .....	60
7.3	Das Konzept, prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise der Infiltrationszelle ....	63
<b>8</b>	<b>Charakterisierung der hergestellten Verbundwerkstoffe.....</b>	<b>68</b>
8.1	Infiltration von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Nextel™ 720-Gewebe (Einzelgewebelage) .....	68
8.2	Mehrlagenfaserverbundwerkstoffe .....	72
8.2.1	Werkstoffe des Laminationsverfahrens .....	72
8.2.2	Werkstoffe des Mehrlageninfiltrationsverfahrens .....	76
8.3	Werkstoffe mit anderen Matrices .....	78
<b>9</b>	<b>Wichtige Merkmale der hergestellten Verbundwerkstoffe .....</b>	<b>82</b>
9.1	Rohdichte, Porosität und Faseranteil .....	82
9.2	Mechanische Eigenschaften der Komposite .....	85
9.2.1	Messverfahren .....	85
9.2.2	Proben des Laminationsverfahrens .....	86
9.2.3	Proben des Mehrlageninfiltrationsverfahrens .....	87
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>92</b>
<b>11</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>94</b>
<b>Anhang.....</b>		<b>VI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>		<b>XXI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>		<b>XXVI</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>XXVII</b>

## Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen

### Symbole

$\eta$	Viskosität	Pa·s
$\varepsilon$	Permittivität ( $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ )	C·V <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante / $8,85418781762 \cdot 10^{-12}$	C·V <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante	
$\delta$	Dicke der starren Schicht	m
$\vartheta$	Temperatur	°C
$\kappa^{-1}$	effektive Doppelschichtdicke (Debye-Hückel-Länge)	m
$\psi_\delta$	Stern Potential	mV
$\psi_0$	Oberflächenpotential	mV
$\psi_{\text{ex}}$	äußeres Potential (elektrische Doppelschicht)	mV
$\psi_{\text{in}}$	inneres Potential (elektrische Doppelschicht)	mV
$\zeta$	Zeta Potential	mV
$\rho_R$	Rohdichte	g·m <sup>-3</sup>
$a, a_0$	Teilchenradius	m
$d$	Abstand der Ladungshülle	m
$D$	Abstand zwischen den Partikeloberflächen	m
$D$	Partikelkorngröße	m
$e$	Elementarladung / $1,60217733 \cdot 10^{-19}$	C
$E_0$	elektrisches Feldstärke	V·m <sup>-1</sup>
$E_A$	anziehende Energie, Van-der-Waals-Energie	J
$E_G$	Gesamtenergie	J
$E_R$	abstoßende Energie	J
ESA-Wert	elektroakustische Schallanalyse	Pa·m·V <sup>-1</sup>
$f$	mittlere Reibungskonstante der Ionen	N·s·m <sup>-1</sup>
$f$	Faseranteil des Verbundwerkstoffes	Masse-%
$F$	Kraft	N
$F_C$	Coulombkraft	N
$F_{\text{eB}}$	elektrophoretische Bremsung	N
$F_K$	Kraft auf die Kathode	N
$F_R$	Relaxationskraft	N

---

$F_s$	Stokes'sche Reibungskraft	N
$F_T, F_N$	Tangential-, Normalkraft	N
H	Hamaker-Konstante	J
k	Boltzmann Konstante / $1,380658 \cdot 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
m	Masse	g
$M_F$	Masse des im Verbundwerkstoff eingebundenen Fasergewebes	g
$M_G$	Gesamtmasse des hergestellten Verbundwerkstoffes	g
$n_i$	Anzahl der Ionen	$cm^{-3}$
p	Druck	Pa
$P_V$	offene Porosität des Verbundwerkstoffes	%
Q	elektrische Ladung des Teilchens	A·s
T	absolute Temperatur	K
$v_{el}$	Partikelgeschwindigkeit (elektrophoretisch)	$m \cdot s^{-1}$
z	ganzzahliger Faktor	
$z_i$	Ladungszahl	

### **Abkürzungen:**

2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
4HBS	4 <u>H</u> ydroxy <u>b</u> enzo <u>e</u> säure
CFCC	langfaserverstärkte keramische Verbundwerkstoffe ( <u>C</u> ontinuous <u>F</u> iber <u>C</u> eramic <u>C</u> omposites)
CMC	Keramikmatrix-Verbundwerkstoffe ( <u>C</u> eramic <u>M</u> atrix <u>C</u> omposites)
COI	COI Ceramic Inc., San Diego
CVD	chemische Abscheidung aus der Dampfphase ( <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>D</u> eposition)
CVI	chemische Infiltration aus der Dampfphase ( <u>C</u> hemical <u>V</u> apour <u>I</u> nfiltration)
DFG	<u>D</u> eutsche <u>F</u> orschungsgemeinschaft
DIN	<u>D</u> eutsche <u>I</u> ndustrie <u>N</u> orm
DLR	<u>D</u> eutsches Zentrum für <u>L</u> uft und <u>R</u> aumfahrt
DLVO	<u>D</u> erjaguin, <u>L</u> andau, <u>V</u> ervey und <u>O</u> verbeek
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, ( <u>D</u> ifferential <u>S</u> canning <u>C</u> alorimetry)
$E_{E1}, E_{E2}$	Anschlüsse der EPI-Zelle
EPD	Elektrophoretische Abscheidung ( <u>e</u> lectrophoretic <u>d</u> eposition)

---

EPI	Elektrophoretische Infiltration ( <u>e</u> lectrophoretic <u>i</u> nfiltration)
ESA	Elektroakustische Schallanalyse ( <u>E</u> lectronic <u>S</u> onic <u>A</u> alysis)
FKV	<u>F</u> aser- <u>K</u> unststoff- <u>V</u> erbunde
GE	<u>G</u> eneral <u>E</u> lectric Corporation, Cincinnati, OH
Hcit	Zitronensäure
K <sub>A</sub> , A <sub>A</sub>	Kathoden-, Anodenstahlplatte
KAAD	<u>K</u> atholischer <u>A</u> kademische <u>A</u> usländer <u>d</u> ienst
K <sub>B1</sub> , K <sub>B2</sub>	Edelstahlbuchsen
K <sub>p</sub> , A <sub>p</sub>	Kathoden-, Anoden-Kunststoffplatte
K <sub>R</sub>	Kunststoffring
L × B × D	Länge × Breite × Dicke
M <sub>Z</sub>	Messzelle, Gehäuse
PUCP	<u>P</u> ontificia <u>U</u> niversidad <u>C</u> atólica del <u>P</u> erú
PVA	<u>P</u> oly <u>v</u> inyl <u>a</u> lkohol
PVC	<u>P</u> oly <u>v</u> inyl <u>c</u> hlorid
Q <sub>C1</sub> , Q <sub>C2</sub>	Standard Schnellspannring
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
TEA	<u>T</u> riethanol <u>a</u> min
UCSB	<u>U</u> niversity of <u>C</u> alifornia, <u>S</u> anta <u>B</u> arbara
VE-Wasser	Deionisiertes Wasser, <u>v</u> ollentionisiertes oder salzfreies <u>W</u> asser
WHIPOX	<u>W</u> ound <u>H</u> ighly <u>P</u> orous Oxide/Oxide Ceramic Composite
XRD	<u>X</u> - <u>R</u> ay- <u>D</u> iffraction, Röntgenstrahl-Diffraktometrie





## 1 Einleitung und Zielsetzung

Ein Faserverbundwerkstoff besteht im Allgemeinen aus einer einbettenden Matrix und verstärkenden Fasern.

Das Interesse an der Herstellung von keramischen Faserverbundwerkstoffen (CMC) hat auf Grund der wichtigen Rolle, die sie bei Hochtemperaturanwendung spielen, in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. So ergeben sich bei Thermalschutzsystemen für die Raumfahrt, in Brennkammern oder bei Heißgasführungen in Flugturbinen über längere Zeit hohe Temperaturen unter oxidierender Atmosphäre bei relativ hoher mechanischer Belastung [1]. Außerdem treten extrem hohe Temperaturschwankungen auf, wodurch sich hohe Spannungen im Material aufbauen können. Große Anstrengungen wurden deshalb für die Bereitstellung von oxidischen keramischen Materialien mit hoher Schadenstoleranz unternommen. Dabei hat sich das Konzept der Faserverstärkung als der aussichtsreichste Weg erwiesen.

Monolithische Hochleistungskeramiken weisen im Allgemeinen eine gute Hochtemperaturstabilität und geringe Dichte auf. Sie sind jedoch aufgrund ihrer hohen Sprödigkeit für die genannten Anwendungen kaum geeignet.

Ein wichtiger Unterschied zwischen monolithischen und faserverstärkten Keramiken besteht darin, dass bei monolithischen Keramiken möglichst defektfreie Gefüge angestrebt werden. Bei keramischen Faserverbundwerkstoffen können auch eine relativ hohe Matrixporosität und eine vergleichsweise schwache Anbindung von Matrix und Faser für schadenstolerante Bauteile vorteilhaft genutzt werden [2].

So besitzen poröse Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe eine gute Versagenstoleranz und eine hohe Thermoschockbeständigkeit. Sie sind leicht und zeigen im Vergleich zu monolithischen Keramiken ein pseudoplastisches Bruchverhalten. Im Gegensatz zu den faserverstärkten C/C- oder C/SiC-Verbundwerkstoffen sind Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe oxidationsbeständig. Deshalb besteht ein großes Interesse, die heißen Strukturen in Gasturbinen, Raketen, Wärmetauschern, Heißfiltern und Brennkammern mit langzeitstabilen oxidationsbeständigen Verbundwerkstoffen zu realisieren. Weiterhin könnte bei Verbrennungskraftmaschinen die thermodynamische Effizienz verbessert werden, wenn die Werkstoffe höhere Arbeitstemperaturen ermöglichen [2-5].

Die derzeit bestehenden Schwierigkeiten bezüglich eines umfassenden Einsatzes von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen resultieren aus der noch nicht ausreichenden Langzeitstabilität der kommerziell angebotenen Fasern im Hochtemperaturbereich. Bei mechanischer Beanspruchung der Bauteile ist ein Einsatz im Dauerbetrieb oberhalb von 1100 °C kritisch. Die Faserhersteller bemühen sich deshalb intensiv, das Hochtemperaturverhalten der Fasern zu verbessern.

Ein weiteres Problem der Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe ist die begrenzte, schwierige und/oder teure Herstellung. Das betrifft unter anderem das Ausfüllen der intra-tow-Bereiche (zwischen den Fasern) in 2D- und 3D-verstärkten Faservorformen mit matrixbildenden Teilchen. Die derzeit praktizierte Schlickertechnik hat ihre Grenzen, wenn es darum geht, die Knotenpunkte in Geweben oder mehrere Gewebelagen gleichzeitig mit Matrixpartikeln vollständig und homogen zu füllen.

An dieser Stelle knüpft die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit an.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Anwendung potentialunterstützter Methoden zur Herstellung der Matrix für langfaserverstärkte Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe.

Durch Nutzung der elektrokinetischen Transportphänomene Elektrophorese und Elektroosmose soll im Vergleich zu den traditionellen Herstellungstechniken ein schneller, kontrollierter und kosteneffizienter Matrixaufbau mit möglichst vollständiger Partikelinfiltration der Faservorformen erreicht werden.

Bei den eingesetzten Matrixmaterialien wird auf Aluminiumoxid und Mullit orientiert. Es sollen grundlegende Aussagen zur Eignung der verwendeten Suspensionen und zur Bewertung der elektrophoretischen Infiltration getroffen werden. Damit verbunden ist die Entwicklung einer Modellvorstellung von der Matrixbildung in oxidischen Faserkörpern.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Herstellung mehrlagiger Laminatverbundstrukturen in Abmessungen, die eine normgerechte Ermittlung mechanischer Eigenschaften der Verbundwerkstoffe ermöglichen. Die elektrophoretische Infiltration von mehreren Gewebelagen soll die Überlegenheit dieses Verfahrens gegenüber der Schlickertechnik verdeutlichen.

## 2 Theoretische Grundlage

### 2.1 Verhalten kolloidaler Partikel

Keramische Suspensionen sind Feststoff-Flüssigkeits-Systeme, in denen bei dem Kontakt der festen Phase mit dem Dispersionsmittel Ladungen von einem Stoff zum anderen übertragen werden. Das impliziert, dass Ionen an Partikeln adsorbiert werden oder Ionen die Partikel verlassen, wodurch der Feststoff (Partikel) eine Oberflächenladung bekommt. Diese Oberflächenladung der festen Phase wird in der Nähe der Phasengrenze fest-flüssig durch entgegengesetzte Ladungsträger ausgeglichen. Jedes Teilchen umgibt sich mit einer Raumladungswolke, die in der Literatur als elektrische Doppelschicht bezeichnet wird (Abb. 1)

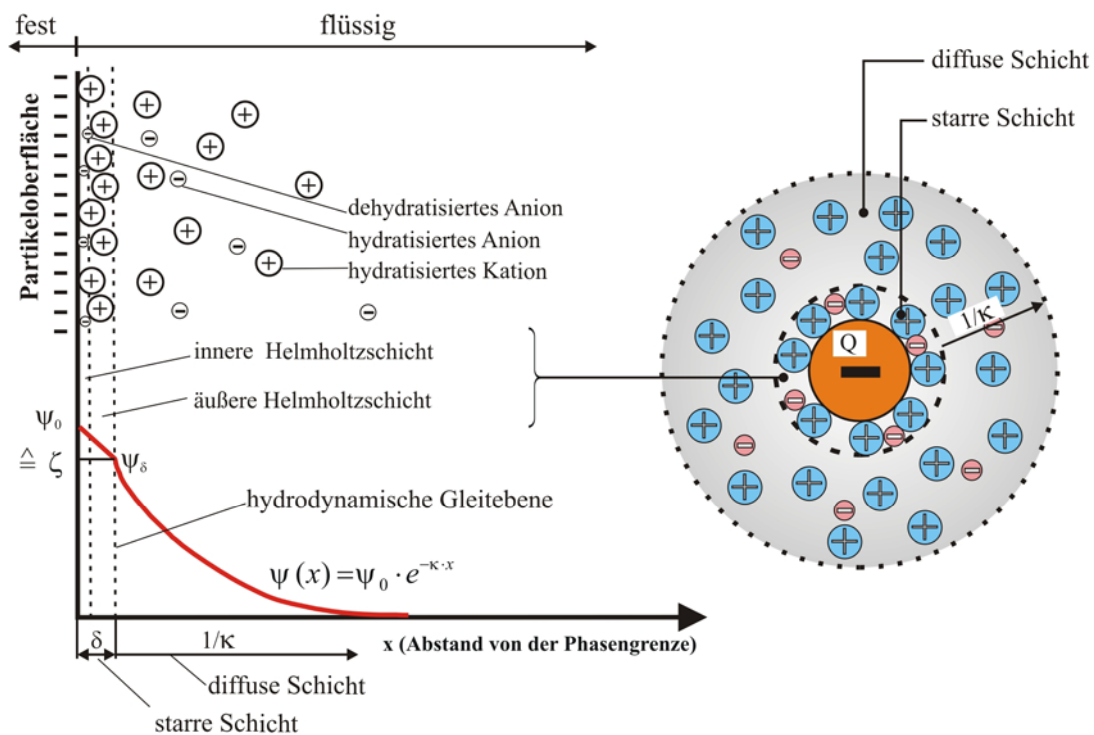


Abb. 1: Sternmodell (Stern Layer) mit der Ladungsverteilung eines Partikels und Potentialverlauf in der elektrischen Doppelschicht

Für die Beschreibung der Ionenverteilung in der elektrischen Doppelschicht existieren Näherungsbetrachtungen, mit denen man elektrostatische und elektrokinetische Vorgänge in Suspensionen anschaulich beschreiben und erklären kann. Die exakte mathematische Beschreibung der elektrischen Doppelschicht ist schwierig und bis heute analytisch nicht gelöst.

Als Einstieg in die Thematik und für die spätere Interpretation der Vorgänge bei der elektrophoretischen Infiltration ist es notwendig, den prinzipiellen Aufbau der elektrischen Doppelschicht zu kennen. Deshalb sollen im Folgenden die Zusammenhänge kurz beschrieben werden.

Die Entwicklung einer Modellvorstellung von der elektrischen Doppelschicht wurde, historisch betrachtet, in mehreren Schritten vollzogen.

Das erste Modell einer elektrischen Doppelschicht entwickelten Helmholtz und Perrin [6]. Sie gingen davon aus, dass sich die Gegenionen im Lösungsmittel in einem definierten Abstand zur geladenen Oberfläche anordnen und somit die Oberflächeladung neutralisieren. Nach diesem Modell wird das Potential eines sphärischen Teilchens wie bei einem Kugelkondensator beschrieben [6, 7]:

$$\psi_{\text{in}} = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot a} \text{ bzw. } \psi_{\text{ex}} = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot (a + d)} \quad \text{Gl. (1)}$$

$\psi_{\text{in}}$ : inneres Potential;  $\psi_{\text{ex}}$ : äußeres Potential; Q: elektrische Ladung des Teilchens;

$\epsilon$ : Permittivität des Lösemittels; a: Teilchenradius; d: Abstand der Ladungshülle

Gouy und Chapman entwickelten etwas später (1910 - 1917) ein Modell [8], bei dem die Ionen keine starre Schicht mehr bilden. Sie berücksichtigen die Wärme- und Diffusionsbewegung der Gegenionen und entwickelten das Modell von einer diffusen Ionenatmosphäre, in der das Oberflächenpotential exponentiell mit dem Abstand von der Oberfläche abfällt. Gouy und Chapman verwendeten diese Theorie für die elektrischen Doppelschichten von Flächen.

Debye und Hückel berechneten später das Potential und die Ionenverteilung für sphärische Oberflächen, Gl. (2) [9]. Die charakteristische Größe ist hierin der Debye-Hückel-Parameter ( $\kappa$ ), mit dessen reziprokem Wert im Allgemeinen die Dicke der diffusen elektrischen Doppelschicht angegeben wird [10, 11].

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{4\pi \cdot e^2 \cdot \sum_{i=1}^N z_i^2 n_i}} \quad \text{Gl. (2)}$$

$k$ : Boltzmann Konstante;  $n_i$ : Anzahl der Ionen/cm<sup>3</sup> der Spezies  $i$ ;  $z_i$ : Ladungszahl  
 $T$ : absolute Temperatur;  $\epsilon_r \cdot \epsilon_0$ : Permittivität;  $e$ : Elementarladung

Anschließend vereinigte Stern (The Stern Layer, 1924) beide Modelle (Helmholtz und Gouy-Chapman). Danach ist die Helmholtz- oder Sternschicht die Schicht von Ionen, die sich direkt an der Oberfläche durch Ad- bzw. Chemisorption von Ionen bildet und dort starr und unbeweglich verbleibt. Im Gegensatz dazu besteht die Gouy-Chapman Schicht (diffuse Schicht) aus einer beweglichen Ionenanordnung [10]. Die Dicke  $\delta$  der starren Schicht beträgt ca. 0,5 nm [12]. Der Potentialausgleich erfolgt im Wesentlichen durch die weitaus größere diffuse Schicht. Die Modellvorstellung geht davon aus, dass der Potentialverlauf in der starren Schicht linear von  $\psi_0$  (Oberfläche Potential) nach  $\psi_\delta$  (Stern-Potential) erfolgt, während das Potential in der diffusen Schicht nach folgender Formel exponentiell abnimmt [13]:

$$\psi(x) = \psi_\delta \cdot e^{-\kappa \cdot x} \quad \text{Gl. (3)}$$

$\kappa$ : Debye-Hückel Parameter;  $x$ : Abstand von der Phasengrenze;

Für die Beschreibung der gesamten Doppelschicht ist auch die Näherungslösung nach Gl. (4) gebräuchlich, die für nicht zu hohe Oberflächenpotentiale ( $< 25$  mV) und  $\kappa \cdot a \gg 1$  ( $a$  = Partikelradius) ihre Gültigkeit hat.

$$\psi(x) = \psi_0 \cdot e^{-\kappa \cdot x} \quad \text{Gl. (4)}$$

Das Potential an der Grenze zwischen der starren und der veränderlichen diffusen Schicht ist das  $\psi_\delta$ -Potential. Da die messtechnische Erfassung des  $\psi_\delta$ -Potentials äußerst schwierig ist, wird für viele Betrachtungen das wesentlich einfacher zu bestimmende  $\zeta$ -Potential benutzt (Abb. 1).

Dieses Gleichsetzen von  $\psi_\delta$  und  $\zeta$  ist nicht ganz korrekt. Das  $\zeta$ -Potential ist die wirksame Nettoladung eines Teilchens bei elektrokinetischen Transporterscheinungen. Damit bestimmt der Abstand der hydrodynamischen Gleitebene von der Teilchenoberfläche die Höhe des  $\zeta$ -Potentials. Bei rauen und unebenen Partikeloberflächen ist der Idealfall  $\psi_\delta = \zeta$  nicht immer gegeben.

## 2.2 Stabilität disperser Systeme

Eine Erklärung für die Stabilität disperser Systeme wurde von Derjaguin, Landau, Vervey und Overbeek auf der Grundlage der Wechselwirkung von elektrostatischen und Van-der-Waals-Kräften gegeben. Diese so genannte DLVO-Theorie besagt, dass die Koagulationsmöglichkeit eines dispersen Systems von dem Vorzeichen und dem Betrag der aus diesen Kräften resultierenden Wechselwirkungsenergien abhängt. Für die gemeinsame Potentialenergie oder die Gesamtenergie  $E_G$  gilt:

$$E_G = E_A + E_R \quad \text{Gl. (5)}$$

$E_G$ : Gesamtenergie;  $E_A$ : anziehende Energie;  $E_R$ : abstoßende Energie

Der Ausgangspunkt für diese Betrachtungen ist die Wechselwirkung von dispergierten Teilchen in einer stark verdünnten Suspension bei Annäherung der Teilchen bis zur Berührung ihrer Oberflächen. Es ist bekannt, dass elektrostatisch gleichsinnig geladene Partikel sich abstoßen. Dieser durch das Coulombsche Gesetz beschriebene physikalische Sachverhalt kann auf disperse Partikel nicht direkt übertragen werden. Dadurch, dass disperse Partikel in Bezug auf ihre Oberflächenladung die gleiche Anzahl von Gegenionen in ihrer elektrischen Doppelschicht besitzen, sind sie außerhalb ihrer Doppelschicht als Neutralteilchen zu betrachten. Zu einer Wechselwirkung im Sinne einer Coulombschen Abstoßung kommt es erst, wenn zwei Partikel soweit angenähert werden, dass sich ihre Doppelschichten durchdringen.

Für die Beschreibung des repulsiven Potentials bei Doppelschichtüberlappung resultieren zahlreiche analytische Ableitungen, die verschiedenen Randbedingungen genügen [14-17].

Für zwei gleiche Partikel mit dem Radius  $a_0$  und bei Annahme eines konstanten Oberflächenpotentials als Funktion des Partikelabstandes  $D$  kann diese langreichweitige Abstoßungsenergie näherungsweise wie folgt beschrieben werden [17]:

$$E_R = 2\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot a_0 \cdot \psi_0^2 \cdot \ln[1 + e^{-\kappa \cdot D}] \quad \text{Gl. (6)}$$

$\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ : Permittivität;  $a_0$ : Partikelradius;  $\psi_0$ : Oberflächenpotential;  
 $D$ : Abstand zwischen den Partikeloberflächen

Die Abstoßung der Partikel wird demnach umso größer, je stärker sich die Doppelschichten durchdringen.

Der attraktive Anteil der Gesamtenergie resultiert aus den Van-der-Waals-Kräften zwischen den Molekülen der Partikel und wird mit Gl. (7) beschrieben [7, 14].

$$E_A = -\frac{H}{6} \left( \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \quad s = 2 + \frac{D}{a_0} \quad \text{Gl. (7)}$$

$H$ : Hamaker-Konstante;  $D$ : Abstand zwischen den Partikeloberflächen;  
 $a_0$ : Partikelradius

Für identisch geladene Partikel ist diese Wirkung stets anziehend. Für sehr kleine Abstände ergibt sich für gleich große Partikel Gl. (8) [17].

$$E_A = -H \frac{a_0}{12 \cdot D} \quad \text{für } D \ll a_0 \quad \text{Gl. (8)}$$

Die Anziehungsenergie ist somit abhängig von der Partikelgröße und dem Partikelabstand sowie von einer stoffspezifischen Größe, der Hamaker-Konstante, die experimentell für ein gegebenes Stoffsystem (Partikel und Dispergiermedium) bestimmt werden kann.

Im Vergleich zum repulsiven elektrostatischen Anteil ist diese Wirkung wesentlich kurzreichweitiger.

Das Wechselwirkungsenergie-Abstandsverhalten disperser Partikel lässt sich in der allgemeingültigen Form gemäß Abb. 2 darstellen.

Aus dem Kurvenverlauf folgt, dass bei größeren Partikelabständen (z. B.  $> 100 \text{ nm}$ ) die Van-der-Waals-Energie ( $E_A$ ) und die elektrostatische Energie ( $E_R$ ) für die Wechselwirkung der Partikel (Bereich I) keine wichtige Rolle spielen. Erst wenn die Partikel sich etwas annähern, findet eine Erhöhung beider Energien statt.

Die Energie  $E_A$  nimmt bei dem immer noch beträchtlichen Abstand von ca.  $60 \text{ nm}$  schneller zu als die Energie  $E_R$ , so dass die anziehenden Kräfte die abstoßenden Kräfte geringfügig überwiegen. Diese Aktivität verursacht ein kleines Sekundärminimum (Bereich II), bei dem die Teilchen trotz ihres relativ großen Partikelabstandes koagulieren können. Diese Agglomeration ist so schwach, dass dieser Effekt umkehrbar ist.

Bei etwas kleineren Abständen (ca.  $20 \text{ nm}$ ) wirkt die Energie  $E_R$  stärker zwischen den Partikeln als  $E_A$ . Die abstoßende Energie nimmt im Vergleich zur anziehenden Energie so schnell zu, dass die Gesamtenergie ( $E_G$ ) bei einem mittleren Abstand  $d$  ein Maximum  $E_B$  erreicht (Bereich III). Dieses Maximum wird in der Literatur als Energiebarriere bezeichnet und charakterisiert den idealen Zustand für eine stabile Suspension [18].



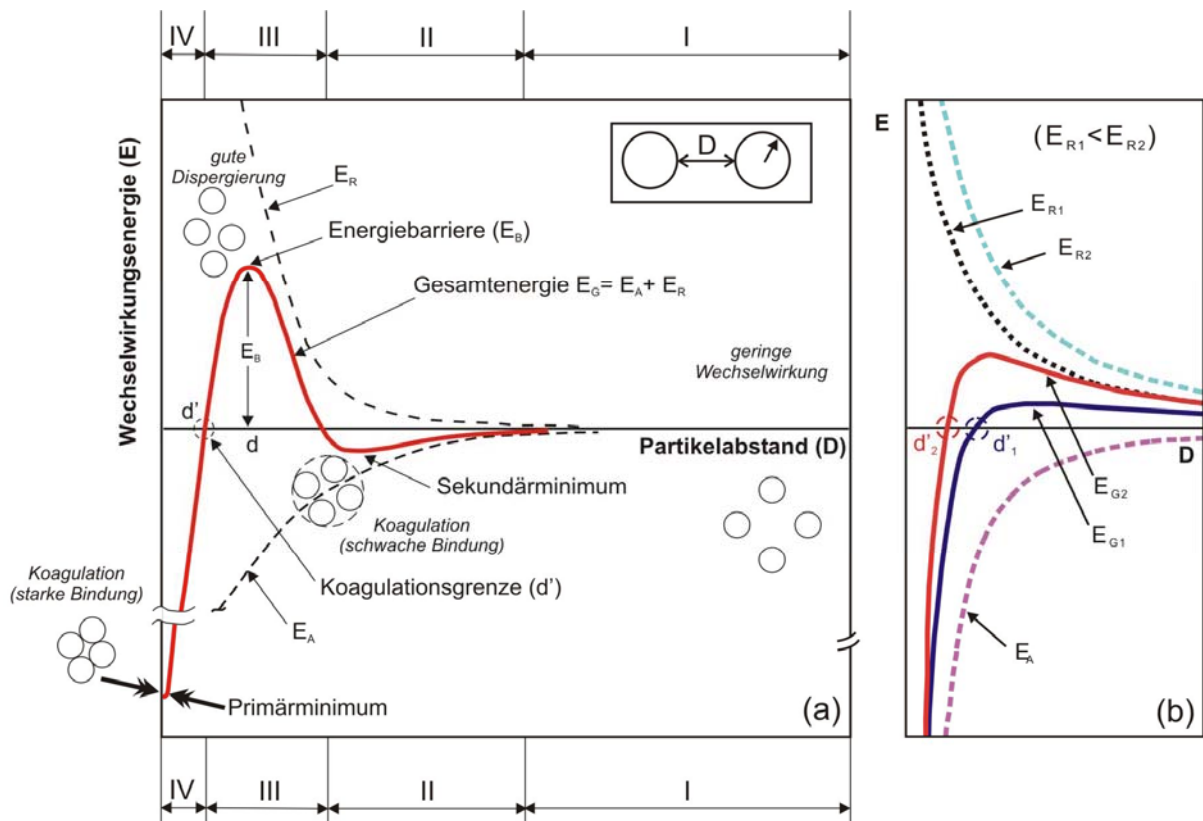


Abb. 2: Wechselwirkungsenergie-Abstandsverhalten disperser Partikel (DLVO-Theorie)

a) Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen zwei Partikeln in einer Suspension [11, 19]

b) Potential-Abstandskurven nach der DLVO-Theorie für zwei Partikel mit unterschiedlichem Potential.

Ab diesem Punkt beginnt bei weiterer Verkleinerung der Partikelabstände die Gesamtenergie abzusinken. Bei kleineren Abständen (ca.  $< 10$  nm) [7] wird eine Grenze  $d'$  (die Koagulationsgrenze) durchlaufen. Die Energien, die aus Van-der-Waals-Kräften und elektrostatischen Kräften resultieren, sind dann gleich groß. Bei Abständen  $< d'$  treten dann die Van-der-Waals-Kräfte sehr stark hervor (Bereich IV).

Sie überwiegen die elektrostatischen, abstoßenden Kräfte, bis schließlich die Partikel in einem Primärminimum koagulieren (Abb. 2 a). Dieser Agglomerationszustand ist so stark und fest, dass die Koagulation der Partikel nur schwer umkehrbar ist [11, 19].

Die in Abb. 2 a dargestellten Zusammenhänge haben nicht nur für die Stabilität disperser Systeme eine Bedeutung, sondern auch für elektrophoretische Vorgänge, bei denen eine Partikelannäherung bewusst herbeigeführt wird. Bei solchen Annäherungsprozessen, wie der elektrophoretischen Infiltration, wird eine große elektrostatische Abstoßung der Teilchen benötigt, damit eine hohe Infiltrationsrate und eine hohe Packungsdichte der Teilchen erreicht werden kann. Abb. 2 b zeigt, wie durch Änderung der Elektrolytkonzentration bzw. durch Zugabe eines Elektrolyten die Höhe und die Lage der Energiebarriere beeinflusst werden kann. Eine Änderung des Elektrolytgehaltes verändert den Aufbau der elektrischen Doppelschicht und bewirkt zwangsläufig eine Änderung des Kurvenverlaufes für die abstoßende Energie  $E_R$ . Die Dipolwechselwirkung bleibt davon im Wesentlichen unberührt. Das bedeutet, dass sich die Anziehungsenergie  $E_A$  nicht oder nur geringfügig verändert.

Gemäß Abb. 2 b kann somit durch Zugabe von Dispergatoren der ursprüngliche Wechselwirkungsenergieverlauf  $E_{G1}$  zugunsten der abstoßenden Kräfte nach  $E_{G2}$  verschoben werden. Damit verbunden ist eine Verschiebung des Maximums der elektrostatischen Abstoßung in Richtung zu geringeren Partikelabständen (von  $d'_1$  nach  $d'_2$ ). Für die elektrophoretische Infiltration haben diese Zusammenhänge eine fundamentale Bedeutung, wie in Abschnitt 5 noch näher erläutert wird.

### 2.3 Elektrophoretische Wanderung dispergierter Partikel

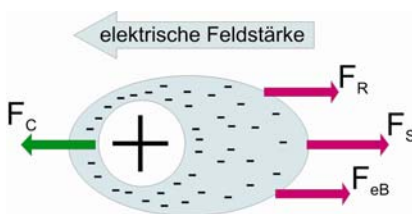
Vereinfacht versteht man unter Elektrophorese die Wanderung dispergierter Partikel bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes.

1807 entdeckte der russische Forscher Reuss die feldinduzierte Bewegung von Tonmineralien in einer wässrigen Suspension [20]. Mehr als 100 Jahre später (1923) konnten Debye und Hückel [9] die Kräfte definieren, die beim Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes auf ein Teilchen in einer Suspension wirken.

Diese Theorie hat im Wesentlichen bis heute Bestand. Die Ursache, dass die im stationären Zustand als elektrisch neutral anzusehenden Partikel bei Überlagerung eines äußeren elektrischen Feldes in Bewegung geraten, erklärten sie mit dem Aufbau der elektrischen Doppelschicht. Zu einem Transport im elektrischen Feld kommt es, wenn die Partikel eine wirksame Nettoladung besitzen.

Diese erhalten sie durch die Polarisierung der Ionenatmosphäre, wobei der diffuse Teil der Doppelschicht zunächst verlagert und dann an der hydrodynamischen Gleitebene abgestreift wird. Nach anfänglicher Beschleunigung erfahren die Teilchen eine Bewegung mit konstanter Endgeschwindigkeit.

Die Bewegung der Teilchen wird durch die folgenden vier Kräfte gesteuert (Abb. 3):

Die Coulomb-Kraft	$F_C = z \cdot e \cdot E_0$	Gl. (9)	
Die Stokes'sche Reibung	$F_S = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a_0 \cdot v_{el}$	Gl. (10)	
Die elektrophoretische Bremsung	$F_{eB} = -z \cdot e \cdot E_0 \cdot a_0 \cdot \kappa$	Gl. (11)	
Die Relaxationskraft	$F_R = -\frac{f \cdot v_{el} \cdot \kappa \cdot (z \cdot e)^2}{6 \cdot \epsilon \cdot k \cdot T}$	Gl. (12)	

z	=	ganzzahliger Faktor	e	=	Elementarladung	E <sub>0</sub>	=	effektives elektrisches Feld
η	=	Viskosität des Lösemittels	a <sub>0</sub>	=	effektiver Partikelradius	v <sub>el</sub>	=	Partikel-Geschwindigkeit
κ <sup>-1</sup>	=	Doppelschichtdicke (Debye-Hückel-Länge)	f	=	mittlere Reibungskonstante der Ionen			
T	=	Temperatur	ε	=	Permittivität des Lösemittels	k	=	Boltzmann Konstante

Abb. 3: Kräfte beim Anlegen eines elektrischen Feldes [7, 9, 17]

Die Coulombkraft ( $F_C$ ) wird von dem Feld auf das Teilchen ausgeübt. Beim Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird infolge von Polarisierung der Ionenatmosphäre (Ladungsverschiebung) und Abscheren von Gegenionen eine Nettoladung wirksam, die die Wanderung der Teilchen ermöglicht.

Die anderen Kräfte wirken der Coulombkraft entgegen. Deshalb werden sie hier mit negativem Vorzeichen versehen. Sie verzögern somit die anfänglich beschleunigte Bewegung der Partikel auf eine konstante Endgeschwindigkeit [9, 17].

Die Reibungskraft nach Stokes ( $F_S$ ) ist im Bereich kleiner Reynolds-Zahlen für kugelförmige Partikel mit Gl. (10) gegeben.

Diese Kraft tritt immer bei der Bewegung von Partikeln in einem flüssigen Medium auf und ist um so stärker, je höher die Geschwindigkeit und je größer das Teilchen ist [7, 9].

Die elektrophoretische Bremsung der Teilchen ( $F_{eB}$ ) wird durch die Wanderung der Gegenionen in entgegengesetzter Richtung hervorgerufen. Die Relaxationskraft ( $F_R$ ) wird schließlich durch die Unsymmetrie der Ladungsverteilung im beweglichen Teil der Doppelschicht hervorgerufen.

Da Partikel und Gegenionen in unterschiedlicher Richtung wandern, muss die Doppelschicht hinter der Partikel abgebaut und vor der Partikel wieder aufgebaut werden, wozu eine kurze Relaxationszeit erforderlich ist. Beide Kräfte ( $F_{eB}$ ,  $F_R$ ) sind komplexe Funktionen des  $\zeta$ -Potentials, der Dicke der diffusen Schicht ( $\kappa^{-1}$ ) und des Partikelradius. Deshalb arbeitet man in der Regel mit vereinfachten Ansätzen, Gl. (11) und Gl. (12), um die Partikelgeschwindigkeit zu ermitteln. Im stationären Zustand ist die Summe aller Kräfte gleich Null:

$$F_C + F_S + F_{eB} + F_R = 0 \quad \text{Gl. (13)}$$

Die elektrophoretische Geschwindigkeit ( $v_{el}$ ) für nicht leitende Partikel in einem leitfähigen Medium wird unter Zuhilfenahme von Gl. (9) bis Gl. (12) und nach den Hypothesen von Hückel für den Fall, dass  $\kappa \cdot a_0 \ll 1$  ist und Smoluchowsky für den Fall, dass  $\kappa \cdot a_0 \gg 1$  ist, ermittelt [9, 17]. Die wichtigste Feststellung dafür ist, dass die Partikelkorngröße einer stabilen Suspension im Gültigkeitsbereich des Stokes'schen Gesetzes liegt.

Zum ersten Mal wurde von Henry [21] die vorangegangenen Ergebnisse vereinigt. Er setzte zur analytischen Determination dieser Bewegung der Teilchen diese Ergebnisse in eine Funktion um. So wird die elektrophoretische Geschwindigkeit für eine kugelförmige Ionenwolke um die Partikel wie folgt beschrieben:

$$v_{el} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \cdot E_0 \cdot f(\kappa \cdot a_0) \quad \text{mit } f(\kappa \cdot a_0) \in [1; 1,5] \quad \text{Gl. (14)}$$

$f(\kappa \cdot a_0) = 1,5$	für	$\kappa \cdot a_0 \gg 1$	nach Smoluchowsky
$f(\kappa \cdot a_0) = 1$	für	$\kappa \cdot a_0 \ll 1$	nach Hückel

Wenn der Wert ( $v_{el}$ ) zwischen den von Hückel und Smoluchowsky fixierten Randbedingungen liegt, ist die Anwendung beider Gleichungen fragwürdig.

## 2.4 Elektrophoretische Abscheidung

Seit der Entdeckung des elektrokinetischen Phänomens der Elektrophorese hat es vielfältige Bemühungen gegeben, die Wanderung der Teilchen für Beschichtungs- und Formgebungsverfahren zu nutzen. Alle diese Verfahren beruhen auf der Wanderung dispergierter Partikel im elektrischen Feld und der Teilchenabscheidung an einer Elektrode, deren Polarität der Partikelladung entgegengesetzt ist. Dieses in der Literatur auch als EPD (electrophoretic deposition) bezeichnete Verfahren beinhaltet zwei Teilprozesse, die Partikelwanderung und die Schicht- bzw. Grünkörperbildung. Während die Vorgänge bei der Partikelwanderung als weitgehend erforscht gelten, ist der Stand der Kenntnisse bezüglich der Schichtbildung unzureichend. Das liegt vor allem darin, dass es sich bei der Schichtbildung um einen komplexen Koagulationsprozess handelt, der in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Suspensionen sehr unterschiedlich ablaufen kann. Einen allgemeingültigen Reaktionsmechanismus für die Erklärung der Schichtbildung gibt es nicht. In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen für unterschiedliche Stoffsysteme diskutiert. Eine Zusammenfassung dieser Literaturstellen beinhaltet die Dissertation von Tabellion [12]. Hiernach werden für die Schichtbildung folgende Vorgänge betrachtet:

- Verdichtungsdruck infolge der elektrophoretischen Kraft (Coulombkraft) bei der Abscheidung und damit Überwindung des repulsiven Wechselwirkungspotentials [22]
- Entladung der Teilchen an der Elektrode [11]
- Koagulation entsprechend der DLVO-Theorie durch Verringerung der Partikelabstände (Koagulation im primären oder sekundären Minimum) [23]
- Wanderung von Gegenionen in entgegengesetzte Richtung
- Änderung der Ionenkonzentration in Elektrodennähe und damit Erhöhung der Flockungsneigung [24]
- Initiierung einer elektroosmotischen Strömung, die eine Verdichtung der Schicht zur Folge hat [25]
- Elektrodynamische Strömungen infolge von Stromdichtegradienten vor der Elektrode [11]
- Sekundärprozesse an der Abscheideelektrode, z. B. Bildung von Hydroxiden, die die Oberflächenladung verändern oder Reaktionen, die Art und Menge der Ionen verändern [26].

Diese Vorgänge können je nach Zusammensetzung der Suspension und Beschaffenheit der Elektroden unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Bei den im Rahmen dieser Dissertation verwendeten oxidischen Pulvern spielt bspw. die Entladung der Teilchen keine erwähnenswerte Rolle, wohl aber die Abstandskoagulation gemäß der DLVO-Theorie.

Neben der elektrophoretischen Abscheidung wurde vor allem in jüngster Zeit versucht, die Elektrophorese für das Auffüllen von porösen Körpern und Faserpreformen mit Nano- und Submikrometerteilchen zu nutzen [13, 25-30]. Bei diesen mit EPI (electrophoretic infiltration oder synonym electrophoretic impregnation) bezeichneten Verfahren werden zusätzlich zu den genannten Effekten weitere Bedingungen erforderlich sein, die ein tiefes Eindringen der Teilchen in die porösen Vorformen ermöglichen.

---

Diese Bedingungen zu ermitteln ist ein wesentliches Anliegen der vorliegenden Arbeit, in der es um das Ausfüllen der inter-tow-Bereiche (zwischen den Rovings) und der intra-tow-Bereiche (zwischen den Fasern) von oxidischen Fasergeweben mit Oxidpartikeln geht.

Als Arbeitshypothese für eine erfolgreiche Infiltration von oxidischen Geweben wird postuliert, dass die Partikel der Suspension und das in der Suspension fixierte Fasergewebe eine hohe Oberflächenladung gleicher Polarität besitzen sollten.

Diese Hypothese stützt sich auf die DLVO-Theorie, denn das Eindringen von Partikeln in ein Fasergewebe wird nur dann erfolgreich sein, wenn ein Verstopfen der Porenkanäle durch vorzeitige Koagulation vermieden werden kann.

Die Einstellung und Ermittlung der Oberflächenladung für Partikel und Fasern nach Abschnitt 4.3 und 4.4 sind in diesem Zusammenhang zu sehen.

Auf den Reaktionsmechanismus der EPI für Oxid/Oxid-CMC wird in Abschnitt 5.2 näher eingegangen.

### 3 Langfaserverstärkte Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe

#### 3.1 Wichtige Merkmale eines faserverstärkten Verbundwerkstoffes

Verbundwerkstoffe sind Werkstoffe, die sich durch eine Kombination von mindestens zwei diskreten Stoffkomponenten auszeichnen. Das Ziel besteht darin, einen Werkstoff mit neuen, besseren Eigenschaften zu erhalten [31]. Keramische Faserverbundwerkstoffe (CMC: Ceramic Matrix Composites) bzw. langfaserverstärkte keramische Verbundwerkstoffe (CFCC: Continuous Fiber Ceramic Composites) bieten eine thermische Beständigkeit, die die Betriebseinsatzgrenze von Metallen für Hochtemperaturanwendungen überschreitet. Sie sind leicht, gegen viele Agenzien chemisch beständig sowie thermoschockbeständig. Außerdem weisen solche Faserverbundwerkstoffe gegenüber monolithischen Oxidkeramiken ein schadenstolerantes und pseudoplastisches Verhalten auf [32-35].

Die meist verbreiteten CMC basieren auf Kohlenstoff-Fasern (Nichtoxidkeramiken). Gegenstand dieser Arbeit sind jedoch die faserverstärkten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe. Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-Fasern sind Oxidfasern oxidationsbeständig und deshalb für Anwendung, wie bspw. in Brennkammern oder Wärmetauschern, prädestiniert [34, 36].

Neue Trends bei der Herstellung und Anwendung von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen sind Baugruppen in Flugtriebwerken und in stationären Gasturbinen [35, 36]. Hier beschränkt sich der potentielle Einsatz von Keramikkomponenten und Bauteilen hauptsächlich auf

- den keramischen Abgaskonus,
- den thermischen Schutz der Brennkammer mit Keramikschindeln oder
- den Diffusorring.

Wichtige Vorgaben sind dabei Gewichtsreduktion (ca. 30 %), Lärmvermeidung (ca. 10 %), Treibstoffeinsparung (ca. 15 - 20 %) und die Reduktion von  $\text{NO}_x$  (< 60 %) [2, 35].



Ein faserverstärkter keramischer Verbundwerkstoff muss so aufgebaut sein, dass eine hohe Versagenstoleranz erreicht wird. Dafür sind Energie dissipierende Vorgänge bei der Rissausbreitung die Voraussetzung. Der Bruch, der in der Matrix beginnt, soll möglichst nicht in die Fasern übertragen werden, sondern die Fasern müssen ihn überbrücken [37-39].

Aktuelle Übersichtsveröffentlichungen zu keramischen Faserverbundwerkstoffen und ihren Eigenschaften findet man bspw. in [32-44]. Erste Arbeit wurde schon vor ca. 35 Jahren bekannt [45, 46].

Des Weiteren spielt für die Zähigkeit faserverstärkter Keramiken der fibre-pull-out-Effekt eine wesentlichen Rolle [40, 47]. Unter fibre-pull-out versteht man das Ziehen der Fasern aus der Matrix unter der Wirkung von Zugspannungen, bevor sie zerrissen werden [33-40]. Wenn faserverstärkte Verbundwerkstoffe durch eine Zugkraft belastet werden, ergeben sich entlang der Fasern, zuzüglich der Zugspannung, auch Scherspannungen zwischen Faser und Matrix, die eine hohe Energieaufnahme ermöglichen. Beim Überschreiten einer kritischen Zugspannung brechen die Fasern und werden aus der Matrix heraus gezogen [39].

Ein fibre-pull-out-Effekt wird in faserverstärkten Keramiken erreicht, wenn die Bindung zwischen den keramischen Fasern und der Matrix relativ schwach ist. Die Faser/Matrix-Haftung muss aber noch so stark sein, dass eine ausreichende Festigkeit des Verbundwerkstoffes parallel zur Faserorientierung vorhanden ist [2].

Neben diesen Effekten treten Rissablenkung und Rissverzweigung auf. Sie alle stehen im Zusammenhang mit den Grenzflächeneigenschaften Faser/Matrix und können durch eine Nahtstelle (Interface) zwischen Faser und Matrix oder durch eine schwache Bindung zwischen Faser und Matrix ermöglicht werden. Eine nähere Beschreibung der Faser/Matrix-Haftung erfolgt im nächsten Abschnitt.

### **3.2 Faser/Matrix-Verhalten eines faserverstärkten Oxidverbundwerkstoffes**

Das konventionelle Herstellungskonzept eines CMC beruht auf einer dichten Matrix und einer Faserbeschichtung. Diese Beschichtung beeinflusst die Faser/Matrix-Haftung (Interface) der Verbundwerkstoffe und begünstigt eine Rissablenkung sowie den fibre-pull-out-Effekt während der Beanspruchung der Verbundwerkstoffe. Beide Faktoren sind notwendig, um ein pseudoplastisches, versagenstolerantes Verhalten des Werkstoffes zu ermöglichen [40, 48, 49].

Solche Beschichtungen müssen jedoch bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Wichtige Faktoren sind [1]:

- Kompatibilität zwischen Faser/Matrix
- Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen
- geringe Bruchzähigkeit und
- Herstellung bei moderaten Prozesstemperaturen.

Typische Grenzschichten für Werkstoffe, die aus Oxidfasern (Nextel™ 610 bzw. Nextel™ 720) und aus Aluminiumoxidmatrices bestehen, sind Monazit-Grenzschichten ( $\text{LaPO}_4$ ). Solche Beschichtungen sind geeignet, um die schwache Faser/Matrix-Anbindung erfolgreich zu gewährleisten [1, 5].

Die bisher günstigsten Ergebnisse zur Steigerung der Versagenstoleranz von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen mit dichter Matrix wurden mit aus der Literatur bekannten „fugitiven Interphases“ erzielt [1, 50-53]. Es sind kohlenstoffhaltige Beschichtungen, die während der Sinterung des Werkstoffes ausgebrannt werden. Dieses Ausbrennen erzeugt großflächige Lücken zwischen Faser und Matrix. Dadurch wird ein fibre-pull-out-Verhalten möglich. Eine nähere Beschreibung dieses Konzeptes ist in [53] dargestellt.

Diese Beschichtungsart ist durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapor Deposition) erfolgreich zu erzielen [36]. Allerdings ist die Gasphasenabscheidung technisch und zeitlich aufwendig und mit hohen Kosten verbunden.

Eine andere Methode, ein fibre-pull-out-Verhalten zu erzeugen, ist eine Beschichtung der Fasern mit einer hochporösen Matrix [54-58]. Die poröse Grenzschicht innerhalb der Faserbeschichtung kann durch Ausbrennen flüchtiger Bestandteile hergestellt werden. Sie ergibt eine schwache Bindung zwischen Matrix und Faser, so dass eine Rissablenkung an der porösen Grenzschicht stattfinden kann [36, 43]. Die Rissausbreitung in solchen Werkstoffen kann man sich so vorstellen, dass der Riss durch ein gleichmäßiges Abbremsen entlang der porösen Matrix verzögert wird. Das bewirkt, dass der Bruch nicht plötzlich erfolgt. Der Bruch wird immer an der Stelle der Matrix beginnen, wo die größten Spannungen auftreten [44].

Bei diesen Beschichtungen besteht dennoch die Schwierigkeit, eine Langzeitstabilität der nanoskaligen Poren zu erreichen.

Bei Einsatztemperaturen oberhalb 1200 °C finden Porenagglomerationen und Sintereffekte innerhalb der porösen Faserbeschichtung statt, wodurch die Faser/Matrix-Bindung deutlich ansteigt. Somit erfolgt ein Faserbruch an den unterschiedlichen Berührungspunkten bzw. Ebenen. Ein schnelles Versagen des ganzen Werkstoffes tritt dann auf, wenn diese unterschiedlichen Bruchebenen eine kontinuierliche Rissausbreitung von den Faser in die Matrix ermöglichen [2, 36].

Ein alternativer oxidkeramischer Verbundwerkstoff ohne Faserbeschichtung mit hochporöser Matrix wurde in der letzten Zeit untersucht [41, 44, 57, 58]. Solche Matrices werden in der Literatur auch als schwache Matrix („weak matrix“) bezeichnet, da sie im Vergleich mit denen aus dichten keramischen Matrices nicht so hart und spröde sind.

Dieses Konzept spielt heutzutage eine wichtige Rolle für die Herstellung faserverstärkter Verbundwerkstoffe. Das resultiert daraus, dass die Herstellung volllichter keramischer Matrices in faserverstärkten Verbundwerkstoffen ohne Faserschädigung, bspw. durch Kornwachstum, ein wahrscheinlich unerreichbares Ideal ist [5].

Faserverbundwerkstoffe mit porösen Matrices zeigen im Allgemeinen ein quasiduktiles, schadenstolerantes Verformungsverhalten. Sie sind relativ einfach und preiswert herzustellen, da die aufwendige und teure Faserbeschichtung, die bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen mit dichter Matrix nötig ist, entfällt.

Bei Faserverbundwerkstoffen mit porösen Matrices übernimmt die poröse Matrix eine ähnliche Rolle, wie die genannte poröse Faserbeschichtung.

Das poröse Matrixgerüst verbindet die Fasern und erlaubt eine gewisse Lastübertragung von Faser zu Faser. Diese ist jedoch hinreichend schwach, um durch Rissverzweigungen und Delaminationen zwischen Faser und Matrix den fibre-pull-out-Effekt zu ermöglichen [36].

Dieses Konzept der porösen Matrix ohne Faserbeschichtung wurde für die Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit ausgewählt, um Verbundwerkstoffe herzustellen und zu charakterisieren.

Einen Überblick der typischen Merkmale für Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe mit dichter und poröser Matrix gibt Tabelle 1 [59].

Tabelle 1: Typische Eigenschaften von Oxid/Oxid-Werkstoffen mit dichter und poröser Matrix

<b>Verfahrensmerkmale und Eigenschaften</b>	<b>Oxid/Oxid-Werkstoffe mit dichter Matrix</b>	<b>Oxid/Oxid-Werkstoffe mit porösen Matrices</b>
Faseranteil	hoch	hoch
Matrix/Faser-Grenzfläche	Beschichtung der Fasern	poröse schwache Matrix
Sintertemperatur	hoch	niedrig
Faserschädigung	deutliches Kornwachstum	geringes Kornwachstum
Dichte	hoch	niedrig
Festigkeit	hoch	niedrig
Pseudoduktilität	gering	hoch

### 3.3 Typische Herstellungsverfahren für Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe

Die Möglichkeiten für die Herstellung von faserverstärkten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen mit poröser Matrix sind aufgrund der heutzutage auf dem Markt zur Verfügung stehenden Oxidfasern ziemlich gering. In der Regel zeigen Oxidfasern eine Temperaturbeständigkeit, ohne eine erhebliche Faserschädigung zu erleiden, von nur 1300 °C. Dennoch gibt es bereits verschiedene Verfahren für die Herstellung von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen.

Typische in der Literatur beschriebene Verfahren, mit denen Oxidfasern verarbeitet werden können, sind:

- Schwingungsinfiltrationsprozess mit Hilfe gefrorener Schichten (Vibro Impregnation Process with Tape Freezing)
- Chemical Vapor Infiltration (CVI)
- Schlickertechnik (Slurry Infiltration)
- Vakuum- oder Druck-Infiltration
- Elektrophoretische Infiltration.

Das „Vibro Impregnation Process with tape Freezing“ ist eine Modifikation der Laminiertechnik. Hier werden Schichten aus keramischem Schlicker eingefroren, die dann zu einer Sandwichstruktur mit den Fasergeweben zusammengestapelt werden. Die Verbindung zwischen allen Schichten erfolgt durch einen Schwingungsprozess (Vibration) mit einem zusätzlichen geringeren Druck. Dieses Verfahren wird im Detail in [44] diskutiert.

Das CVI-Verfahren (Chemical Vapour Infiltration) ermöglicht eine gleichmäßige Matrix innerhalb des Formkörpers [7]. Es ist geeignet, um auch dreidimensionale Strukturen mit gasförmigen präkeramischen Vorstufen (Precursoren) in mehreren Schritten zu infiltrieren.

Die besten Materialeigenschaften können mit diesem Verfahren erreicht werden. Nachteilig sind jedoch die extrem langen Prozesszeiten, die Beschränkung auf wenige Matrices und Geometrien, die aufwendige Technik sowie die dadurch bedingten hohen Kosten.

Aufgrund der unökonomischen und aufwendigen Produktion, die diese Technik benötigt, wurden alternative Methoden untersucht. Bekannte Verfahren zur Herstellung von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen mit porösen Matrices sind Variationen der Schlickertechnik [60-63], wie das Schlickertauchen mit Wickel- oder Vakuumsacktechnik, das Sol-Gel-Verfahren oder auch die elektrophoretische Infiltration (EPI).

Mit allen Methoden lässt sich jedoch in der Matrix eine Restporosität nicht vermeiden. Darüber hinaus orientiert das allgemeine Herstellungskonzept solcher Verbundwerkstoffe darauf,

- eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Matrix zwischen den Fasern und
- eine möglichst gute Verteilung der Porosität innerhalb des gesamten Werkstoffes

zu erreichen.

Einen Überblick der wichtigsten Hersteller und Entwickler von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen enthält Tabelle 2.

Tabelle 2: Hersteller von Oxid/Oxid-CMC in der Übersicht [1]

<b>National</b>			
Daimler Chrysler General Electric	Wickeln	Polymerinfiltration	Bauteilfertigung
DLR Köln (WHIPOX)	Wickeltechnik	Schlickertechnik	Bauteilfertigung Bauteilentwicklung
DLR Stuttgart	Laminiertechnik	Polymerinfiltration	Grundlagenforschung
Pritzkow, Spezialkeramik	Laminiertechnik	Schlickertechnik	Bauteilfertigung
<b>International</b>			
COI Ceramics, USA	Laminiertechnik	Schlickertechnik	Bauteilfertigung
Universität Santa Barbara	Laminiertechnik (Prepreg)	Schlickertechnik	Grundlagenforschung

General Electrics (GE) war einer der ersten Hersteller für Oxid/Oxid-Faserverbundwerkstoffe mit poröser Matrix. Auf dem heutigen Markt ist COI (COI Ceramic Inc., San Diego) der größte und bekannteste Anbieter für Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe [1, 5, 36].

COI-Werkstoffe werden nach einem relativ einfachen und kostengünstigen Prozess hergestellt. Dabei werden Gewebe aus Oxid-Fasern (Nextel™ 720, 610) mit Schlicker getränkt, im feuchten Zustand auf einer Form abgelegt und mittels Vakuum verdichtet. Nach dem Trocknungsprozess erfolgt der eigentliche Sinterprozess ohne Form bei ca. 990 - 1150 °C.

Einen anderen Weg ging die DLR um relativ hochwertige oxidfaserverstärkte Verbundwerkstoffe mit poröser Matrix, als WHIPOX bekannt, zu entwickeln. Solche Werkstoffe werden durch einen kontinuierlichen Wickelprozess hergestellt [52]. Die Ausgangsfaserbündel werden zunächst durch einen Rohofen gezogen, um die epoxidartige Beschichtung („Sizing“) der Rovings auszubrennen. Anschließend erfolgt das Tränken der Faserbündel durch den Schlicker. Die angetrockneten aber noch feuchten Rovings werden auf zylindrische, elliptische oder mehrkantige Kerne gewickelt.

Eine sehr homogene Wicklung mit Ablegewinkeln zwischen 90° und 45° ist durch eine computergesteuerte Rotationsgeschwindigkeit des Kerns und die seitliche Verfahrgeschwindigkeit des Schlittens möglich [5, 36, 52].

Einen Überblick der wichtigsten hergestellten bzw. entwickelten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe mit poröser Matrix ohne Faserbeschichtung gibt Tabelle 3.

Tabelle 3: Eigenschaften von Oxid/Oxid-CMC und wichtige Hersteller [1, 5, 64]

Material	Biegefestigkeit	Einsatztemperatur	Dehnung
COI <sup>a</sup> Mullit / Nextel™ 610	310 MPa	< 1000 °C [100 h]	0,25 %
COI Mullit / Nextel™ 720	195 MPa	ca. 1000 °C [100 h]	0,22 %
UCSB <sup>b</sup> Mullit-Alumina / Nextel™ 610	255 MPa	k. A.	k. A.
UCSB Mullit-Alumina / Nextel™ 720	215 MPa	k. A.	k. A.
GE <sup>c</sup> Mullit / Nextel™ 610	k. A.	< 1000 °C	k. A.
DLR <sup>d</sup> Mullit / Nextel™ 720	130 MPa	> 1300 °C [100 h]	k. A.
Daimler Chrysler Composite	160 MPa	< 1100 °C	k. A.
Pritzkow Spezialkeramik	60 MPa	35 MPa (1000 °C)	k. A.

<sup>a</sup> COI Ceramic Inc., San Diego; <sup>b</sup> University of California, Santa Barbara; <sup>c</sup> General Electric corporation, Cincinnati, OH; <sup>d</sup> Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt

k. A.: keine Angabe

Das elektrophoretische Infiltrationsverfahren ermöglicht im Gegensatz zu den oben erwähnten Methoden die Herstellung von kompakten und homogenen Körpern durch die Nutzung der Wanderung elektrisch geladener Submikroteilchen in einer Suspension unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes [24].

Aktuelle Forschungen mit dem Ziel, Oxidfasergewebe mit Hilfe der Elektrophorese zu infiltrieren, erfolgen meistens im Laborbereich [62, 65-68]. Im Allgemeinen sind die hergestellten Körper nur zweidimensional verstärkt und dünnwandig.

Darüber hinaus ermöglichen sie keinen Einsatz in der Industrie, da die mechanischen und thermischen Eigenschaften noch begrenzt sind. Das gesteigerte Interesse am EPI-Verfahren resultiert zum einen aus dem Umstand, dass man einen homogenen und dichten Matrixaufbau erwarten kann, und zum anderen, weil der Prozess relativ einfach und kostengünstig realisierbar ist.

Ein aktueller Überblick für die Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung ist in [69] dargestellt.



## 4 Ausgewählte Materialien und ihre Charakterisierung

### 4.1 Fasergewebe

Die gegenwärtig am häufigsten verwendeten Oxidfasern für die Herstellung von langfaserverstärkten keramischen Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen stammen von der Firma 3M™ Corporation (St. Paul, MN, USA). Daher wurden für die vorliegenden Untersuchungen diese Fasern verwendet. Typische Fasern sind Nextel™ 610, 650 sowie 720. Diese einzelnen Nextel-Fasertypen unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und Mikrostruktur und den daraus resultierenden mechanischen bzw. thermomechanischen Eigenschaften. In der Tabelle 4 sind die typischen Eigenschaften dieser Fasern dargestellt.

Tabelle 4: Eigenschaften von Nextel™ Fasern [70]

Eigenschaften	Einheit	Nextel™ 610	Nextel™ 650	Nextel™ 720
Chemische Zusammensetzung	Masse-%	> 99 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	89 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ 10 % $\text{ZrO}_2$ 1 % $\text{Y}_2\text{O}_3$	85 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ 15 % $\text{SiO}_2$
Kristallphasen	Masse-%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Y-stabilized $\text{ZrO}_2$	40 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 60 % Mullit
Kristallgröße	nm	100	100	500
Faserdurchmesser	$\mu\text{m}$	10 - 12	10 - 12	10 - 12
Faserzugfestigkeit (bei Raumtemperatur)	GPa	3,3	2,8	2,1
Max. Einsatztemperatur (1 % Dehnung in 1000 Std. bei 69 MPa)	°C	1000	1080	1150
Hochtemperaturbeständigkeit (70 % der Raumtemperaturfestigkeit)	°C	1000	1200	1300
Thermische Ausdehnung (100 - 1100 °C)	ppm/°C	7,9	8,0	6,0
Faser pro Roving			750	400
Webart			8 HS	8 HS
Korrosionsbeständigkeit (alkalischer Hochdruckdampf)		gut	gut	schlecht

Allgemein enthalten die Fasern keine amorphen (glasigen) Phasen. Amorphe Phasen beginnen bei hohen Temperaturen aufgrund ihrer Viskosität zu fließen. So setzen sie die Kriechbeständigkeit und damit die Festigkeit der Faser bei hohen Temperaturen herab.

Kristalline Fasern ohne Glasphase mit einem hohen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil sind auch chemisch sehr beständig [71].

Die Nextel™ 720-Faser wurde für lastaufnehmende Anwendungen bei Temperaturen größer als 1000 °C entwickelt. Dazu war es notwendig, eine gegenüber Nextel™ 610 erhöhte Kriechfestigkeit zu erzielen. Die Faser Nextel™ 720 weist bei einer Maximaltemperatur von 1300 °C noch 70 % ihrer Raumtemperatur-Zugfestigkeit auf (Abb. 4). Das wird durch einen hohen Anteil (ca. 60 Masse-%) an Mullit erreicht, der eine wesentlich bessere Kriechfestigkeit als  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat. Darüber hinaus ist die Korngröße von Mullit mit 500 nm deutlich größer als diejenige von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Nextel™ 610, die nur rund 100 nm beträgt. Das Kriechen in feinkörnigen Oxiden wird durch diffusionskontrollierte Phänomene (Korngrenzgleiten, Defekteliminierung) an den Korngrenzen bestimmt, deshalb ist die Kriechgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Korngröße. Schließlich ist das  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Nextel™ 720 (40 Masse-%) im Mullit „eingebettet“, was auch zur Reduzierung dieser Korngrenzenphänomene beiträgt. Diese mikrostrukturellen Faktoren führen zu einer Verbesserung der Kriechfestigkeit, stellen aber hinsichtlich der Festigkeit einen Kompromiss dar. In der Regel sollten Fasern hoher Festigkeit feine und gleichmäßige Korngrößen aufweisen. Auch sind hohe Gehalte an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das eine höhere Bruchzähigkeit als Mullit hat, vorteilhaft. Als Folge dieser mikrostrukturellen Faktoren hat Nextel™ 720 eine deutlich geringere Festigkeit (2,1 GPa) als Nextel™ 610 (2,8 GPa). Ein Nachteil bezüglich des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes von Nextel™ 720 ist die erhöhte Korrosionsanfälligkeit in bestimmten Atmosphären, wie z. B. Alkalien, die zur Bildung glasiger Phasen führen [41, 70-72].

Die höhere Einsatztemperatur und die bessere Kriechbeständigkeit waren dafür ausschlaggebend, dass für die vorliegende Arbeit Verbundwerkstoffe mit Nextel™ 720 als Verstärkungsmaterial hergestellt und charakterisiert wurden.

Die Fasern wurden ausschließlich in Form von Geweben eingesetzt, da gerade in der Möglichkeit der Infiltration von Geweben und 3D-Preforms ein wesentlicher Vorteil der elektrophoretischen Infiltration gegenüber der derzeit praktizierten Schlickertechnik gesehen wird.

Vor der Verarbeitung wurden die Gewebe der vom Hersteller empfohlenen Entschlichtungsprozedur unterzogen [70].

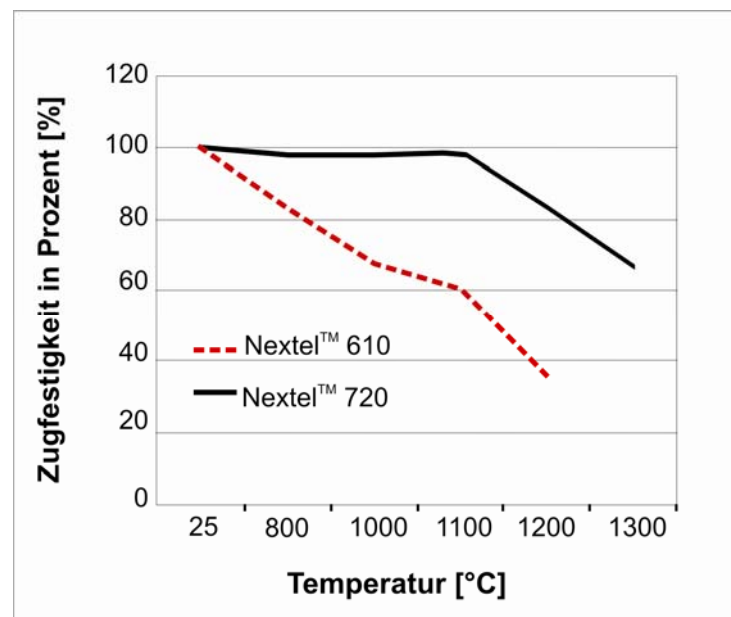


Abb. 4: Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit von Nextel™-Fasern [70].

## 4.2 Materialien für Matrices

Bei der Auswahl der Verbundpartner ist darauf zu achten, dass Faser und Matrix thermochemisch und thermomechanisch kompatibel sein müssen. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden deshalb artgleiche oder zumindest ähnliche Kombinationen von Faser und Matrix ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mullit) gewählt, wie Tabelle 5 zeigt.

Wegen seiner sehr guten Infiltrierbarkeit wurden auch Zusätze von  $\text{ZrO}_2$  verwendet.

Tabelle 5: Bearbeitete Faser/Matrix-Kombinationen

Faser	Matrix	Ausgangsmaterial
Nextel™ 720	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AKP50 <sup>1</sup>
Nextel™ 720	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZrO <sub>2</sub>	AKP50 <sup>1</sup> , TZ-8Y <sup>2</sup>
Nextel™ 720	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AKP50 <sup>1</sup> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C <sup>3</sup>
Nextel™ 720	Mullit	SIRAL 28 M <sup>4</sup>

1 Sumitomo Corp., Japan,

3 Degussa, Deutschland

2 Tosoh Corp., Japan,

4 SASOL, Deutschland

Ausschlaggebend für die Auswahl der kommerziellen Oxidpulver war die Korngröße. Diese sollte für eine erfolgreiche Infiltration  $< 500$  nm [28], aber wegen der Schwindungsprobleme auch nicht zu klein sein. Das  $\alpha$ -Aluminiumoxid AKP50 mit einer Korngröße von 100 - 300 nm erfüllt diese Anforderung besonders gut. Deshalb wurde es quasi als Modellpulver für die elektrophoretische Infiltration (EPI) ausgewählt. Die Nanopulver Aluminiumoxid C (13 nm) und Zirkonoxid TZ-8Y (40 nm) wurden als Zweitphase ausgewählt, um Matrices mit einer homogen verteilten Nanophase durch Koinfiltration herzustellen.

Schwieriger gestaltet sich die Herstellung einer Mullitmatrix. Nextel™ 720-Fasern können kurzzeitig Temperaturen bis zu 1300 °C ohne Faserschädigung überstehen. Mullitpulver mit Korngrößen  $< 1$   $\mu$ m, ja selbst Nanomullitpulver, benötigen jedoch zur Verdichtung Sintertemperaturen von  $T > 1600$  °C und können deshalb nicht für die Matrixbildung verwendet werden.

Der einzige praktikable Weg ist somit die Verwendung von SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägersubstanzen (Precursoren), die im Verhältnis der Mullitstöchiometrie in das Gewebe infiltriert und dort während des Sinterns bei  $T \leq 1300$  °C zu Mullit umgesetzt werden. Das wiederum erfordert, dass Mischung und Kontakt von SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Träger auf möglichst atomarer, aber mindestens auf nanoskaliger Ebene gegeben sein müssen, damit kurze Diffusionswege einen vollständigen Umsatz zu Mullit mit hinreichender Versinterung bewirken können.

Für die Herstellung einer Mullitmatrix wurde deshalb der Mullitprecursor SIRAL 28M ausgewählt, der über Zwischenschritte, wie Kalzinieren und Mahlen, für die EPI verwendet wurde.

### 4.3 Suspensionen für Matrices

#### 4.3.1 Suspensionsherstellung

Die Matrix soll als Suspension in die Fasermatten durch EPI eingebracht werden. Dafür müssen die ausgewählten Partikel in einem Suspensionsmedium dispergiert werden. Ein wesentlicher Schritt für eine erfolgreiche elektrophoretische Infiltration ist somit die Herstellung einer agglomeratfreien, elektrostatisch stabilen Suspension, wie in Kapitel 2.4 beschrieben.

Die Frage, ob eine wässrige oder alkoholische Dispergierung zu bevorzugen ist, wurde bei diesen Versuchen zugunsten der alkoholischen Dispergierung entschieden. Ausschlaggebend waren:

- das Vermeiden der Elektrolyse des Wassers (Glasblasen) [73]
- die sehr niedrigen Stromdichten während des EPI-Prozesses bei alkoholischer Dispergierung und
- das günstigere Trocknungsverhalten gegenüber Wasser.

Als Dispergatoren wurden, um ihre Wirkungen interpretieren zu können, möglichst einfach aufgebaute, definierte Substanzen verwendet. Auf den Einsatz kommerzieller Dispergatoren mit weitgehend unbekannter Zusammensetzung wurde verzichtet.

Die Suspensionen wurden in systematischen Versuchsreihen bezüglich ihrer elektrostatischen Stabilität und Eignung für die elektrokinetische Abscheidung optimiert. Die Suspensionsoptimierung erfolgte durch:

- Sedimentationstests
- Probeabscheidungen auf Stahlsubstraten
- Rheologische Messungen sowie
- Messungen der elektroakustischen Schallamplitude (ESA-Signal Messungen, ESA 8000, Matec Applied Sciences, TU BA Freiberg), da das ESA-Signal ein zur elektrophoretischen Mobilität proportionales Messsignal liefert [74, 75].

Die Aufbereitung der Suspensionen erfolgte unter Zuhilfenahme eines Ultraschall-Desintegrators (Model B – 2200 E4, Fa. Heinemann, Schwäbisch Gmünd).

#### 4.3.2 Suspensionen mit $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Oxidkeramische Werkstoffe auf der Basis von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haben eine große Verbreitung gefunden. Sie enthalten die Kristallphase Korund, die keine Umwandlung bei Temperaturerhöhung zeigt. Aufgrund der Korngrößenbedingung für die EPI (Partikelkorngröße < 500 nm) ist die Auswahl unter den kommerziellen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvern dennoch nicht so groß. Das für die Untersuchungen ausgewählte Pulvermaterial war das AKP50 der Firma Sumitomo, Japan. Es ist ein Submikropulver mit einer Korngröße von 100 bis 300 nm bzw. einer spezifischen Oberfläche von 9 bis 15 m<sup>2</sup>/g [76].

Für die Suspensionsherstellung wurde dieses Pulver unter Zugabe von 4-Hydroxybenzoesäure (4HBS) in Ethanol dispergiert. Das Ethanol, das mit einem geringen Anteil Wasser versetzt wurde, diente als Dispergiermedium und die 4HBS als Dispergator und Binder.

Die Teilchen der so aufbereiteten Suspensionen weisen eine positive Ladung auf und wandern zur negativen Elektrode (Kathode).

Die Optimierung der Suspension erfolgte durch schrittweise Zugabe von 4HBS in die Grundsuspension bei gleichzeitiger Messung des ESA-Signals. Bei einem Anteil von > 2 Masse-% 4HBS bezogen auf den Feststoffgehalt gelang eine Verdopplung des ESA-Signals gegenüber dem Wert der Ausgangssuspension, wie in Abb. 5 erkennbar ist.

Unter Einbeziehung der Ergebnisse von Sedimentationsversuchen, Viskositätsbestimmungen und elektrophoretischen Abscheideversuchen, die mehr oder weniger den Charakter von „trial-and-error“ Untersuchungen hatten, wurde eine Suspensionszusammensetzung ermittelt, die bei den Versuchen zur elektrophoretischen Infiltration die besten Ergebnisse brachte. Diese am häufigsten verwendete Suspension hatte die in Tabelle 6 dargestellte Zusammensetzung.

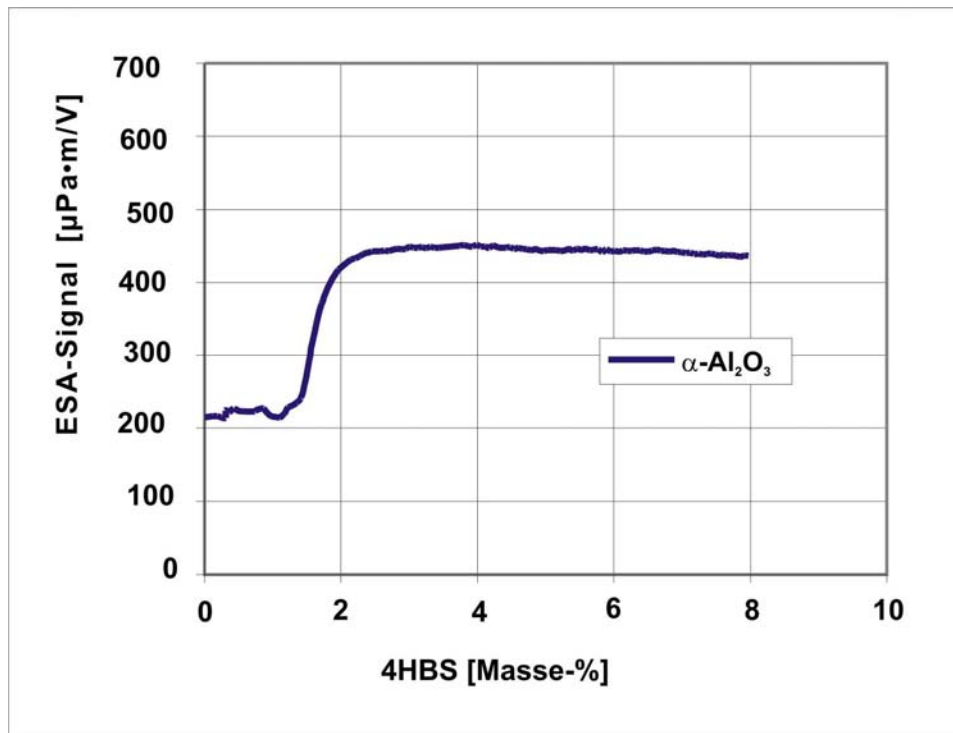


Abb. 5: ESA-Signal von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) in Ethanol in Abhängigkeit der 4HBS-Zugabe (bezogen auf den Feststoffgehalt)

Tabelle 6: Zusammensetzung der optimierten ethanolischen Suspension mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Feststoff

	Zusammensetzung
Ethanol	75 Masse-%
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50)	25 Masse-%
4 Hydroxybenzoesäure (4HBS)*	4 Masse-%
Deionisiertes Wasser (VE-H <sub>2</sub> O)*	6 Masse-%

\*bezogen auf den Feststoffgehalt

### 4.3.3 Bimodale Suspensionen mit $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Das Aluminiumoxid C ist ein  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver der Firma Degussa mit einer mittleren Partikelkorngröße von 13 nm und einer spezifischen Oberfläche von 103 m<sup>2</sup>/g. Bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen wurde es dem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) zugesetzt mit dem Ziel, eine höhere Verdichtung der Matrix im Grünkörper und damit auch im Sinterkörper zu erreichen.

Bevor bimodale Suspensionen hergestellt werden konnten, war es erforderlich, das Dispergierverhalten von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C und seine Eignung für die Elektrophorese zu testen. Dafür wurde eine Suspension mit 20 Masse-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C und 80 Masse-% Ethanol hergestellt, der in vorgegebenen Schritten 4-Hydroxybenzoesäure zugegeben wurde. Von jedem dieser Ansätze wurden elektrophoretische Abscheidungen und Viskositätsmessungen durchgeführt.

Die elektrophoretische Abscheidung erfolgte an einer Edelstahlelektrode mit den Parametern:

- Elektrodenabstand : 2 cm
- Gleichspannung (const.) : 30 V
- Abscheidezeit : 2 min

Die Viskosität wurde mit einem Rotationsviskosimeter (Rheotest 2.1) gemessen.

Als charakteristische Größe der elektrophoretischen Abscheidung ist die Schichtdicke im Grünzustand ermittelt worden. Bei dieser Methode wird ein kleiner Bereich der Schicht entfernt und die Höhe der so erhaltenen Stufe mit einem Oberflächenprofilometer (Fa. Taylor Hobson) gemessen.

Die Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Dispergatorzugabe zeigt Abb. 6 a. Hiernach ergibt sich ein Maximum der Schichtdicke bei einer Zugabe von 4 Masse-% 4HBS. Der Einfluss der Dispergatorzugabe auf die Viskosität ist in Abb. 6 b dargestellt. Es zeigt sich, dass die Viskosität bis zu einer Zugabe von 4 Masse-% 4HBS deutlich verringert wird. Darüber hinaus ist nur noch ein leichter Abfall nachweisbar.



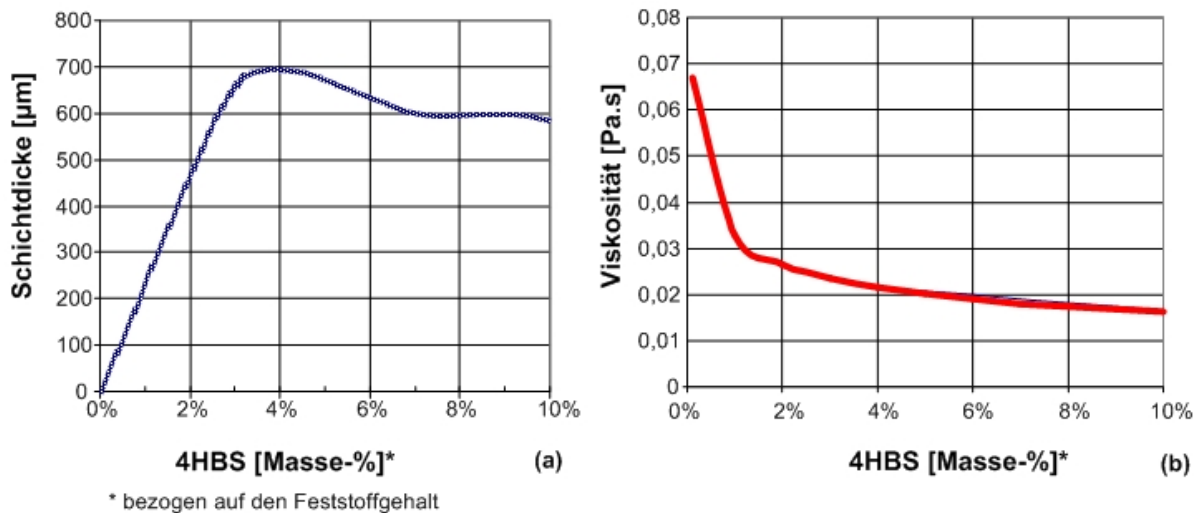


Abb. 6: Charakterisierung einer Suspension, bestehend aus: 20 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  und 80 Masse-% Ethanol

- a) Schichtdicke nach elektrophoretischer Abscheidung in Abhängigkeit von der zugesetzten Dispergatormenge 4HBS (Abscheideparameter:  $E = 15 \text{ V/cm}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ )
- b) Viskosität der Suspension nach der Zugabe von 4HBS

Die deutliche Abnahme der Viskosität und die Zunahme des Schichtwachstums bis 4 Masse-% 4HBS lassen den Schluss zu, dass die Ladung der Teilchen und auch die repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln zunehmen. Damit wäre eine wichtige Voraussetzung für die elektrophoretische Infiltration gegeben (siehe Abschnitt 8.3). Unklar ist allerdings, inwieweit die Teilchen als Individualpartikel oder als Agglomerate in der Suspension vorliegen. Letztere könnten die Infiltration maßgeblich beeinträchtigen.

In einer weiteren Versuchsserie wurde untersucht, bis zu welchem Anteil der Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  überhaupt sinnvoll ist. In Schritten von jeweils 10 % wurden Suspensionen, beginnend bei 100 % AKP50, bis zu einem Anteil von 100 %  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  hergestellt und einer elektrophoretischen Abscheidung unterzogen.

Als Dispergator kam 4HBS (2 bis 5 Masse-% bezogen auf den Feststoffgehalt) zum Einsatz. Die Abscheidungen erfolgten bei einer Feldstärke von 50  $\text{V/cm}$  und einer Dauer von 3 Minuten. Als charakteristische Größe der elektrophoretischen Abscheidung wurde die Masse der abgeschiedenen Schicht pro Flächeneinheit ( $\text{g/cm}^2$ ) bestimmt.

Den Kurvenverläufen (Abb. 7) ist zu entnehmen, dass für alle Versätze die höchsten Abscheidungsraten mit einer Dispergatorzugabe von 4 Masse-% erzielt werden.

Der höchste Wert wird bei der Zusammensetzung 20 Masse-% AKP50 und 80 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  erreicht.

Dieses Ergebnis darf aber nicht zu der Schlussfolgerung führen, dass mit der höchsten Abscheiderate auch die günstigsten Bedingungen für die elektrophoretische Infiltration gefunden wurden. Im Gegenteil, bei der Abscheidung dicker Schichten wird deutlich, dass mit zunehmendem Anteil  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  die Schichten locker und schwammig koagulieren. Diese erhöhte Tendenz zur Koagulation würde eine elektrophoretische Infiltration erheblich erschweren. Aus der Bewertung der Schichteigenschaften folgt, dass ein Anteil von  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  bestenfalls bis 20 Masse-% sinnvoll ist. Bis zu diesem Anteil dominieren die Eigenschaften des AKP50. Die Schichten sind glatt und besitzen eine hohe Packungsdichte, was als typisches Anzeichen für hohe repulsive Kräfte im Annäherungsprozess der Teilchen während der Abscheidung gelten kann.

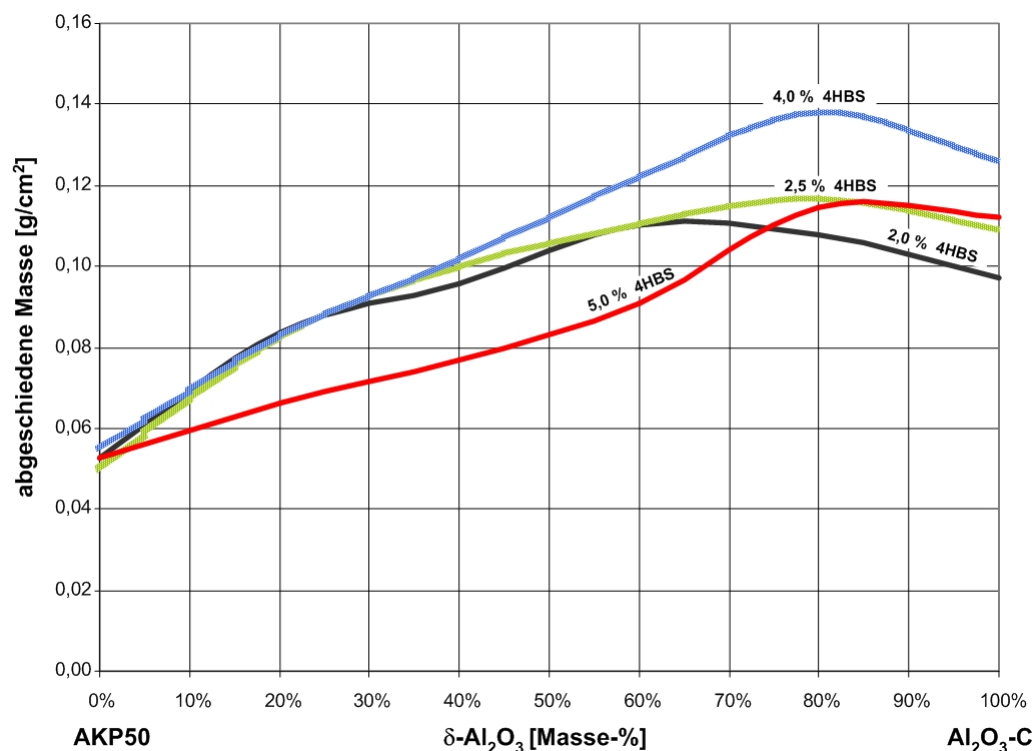


Abb. 7: Abgeschiedene Masse für bimodale Suspensionen aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AKP50) und  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Aluminiumoxid-C), Feststoffgehalt der Suspensionen: 20 Masse-%

Die Versuche zur Herstellung von Matrices durch EPI wurden deshalb auf 80 Masse-% AKP50 begrenzt (s. Abschnitt 8.3). Höhere Gehalte sind auch aus geometrischen Gründen unzumutbar. Eine hohe Verdichtung im Grünkörper kann am ehesten erreicht werden, wenn das  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  die Zwischenräume einer dichten „Partikelpackung“ von AKP50-Teilchen ausfüllt. Alle Zusätze darüber hinaus sind kaum geeignet, die Verdichtung zu verbessern.

#### 4.3.4 Suspension $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{ZrO}_2$

Mit der Koinfiltration von  $\text{ZrO}_2$  soll ebenfalls, wie mit  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ , eine homogen verteilte Nanophase in das Aluminiumoxid eingebaut werden. Im Vordergrund stehen auch hier die Erhöhung der Matrixdichte und damit verbesserte Festigkeitseigenschaften.

Als  $\text{ZrO}_2$ -Pulver wurde das TZ-8Y (8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiert) der Firma Tosoh Corp. Tokyo, Japan verwendet. Es besitzt eine mittlere Korngröße von 40 nm und eine spezifische Oberfläche von 13 bis 19  $\text{m}^2/\text{g}$  [77]. Als  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde das schon beschriebene AKP50 genutzt. Beide Pulver wurden unter Zugabe von 4-Hydroxybenzoesäure in Ethanol dispergiert.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Partikel zeigen eine positive Ladung. Der Einfluss des Dispergators (4HBS) wurde durch ESA-Signalanalyse (Abb. 8) charakterisiert. Für beide Pulver wurde festgestellt, dass mit der Zugabe des Dispergators (4HBS) eine Verdopplung des ESA-Signals gegenüber dem Wert der Ausgangssuspension zu erreichen ist. Besonders hervorzuheben ist das sehr hohe ESA-Signal der  $\text{ZrO}_2$ -Suspensionen, welches in direktem Zusammenhang mit der für ein Nanopulver ausgezeichneten Dispergierbarkeit steht. Die Zusammensetzung der optimierten Suspension ist in Tabelle 7 dargestellt.

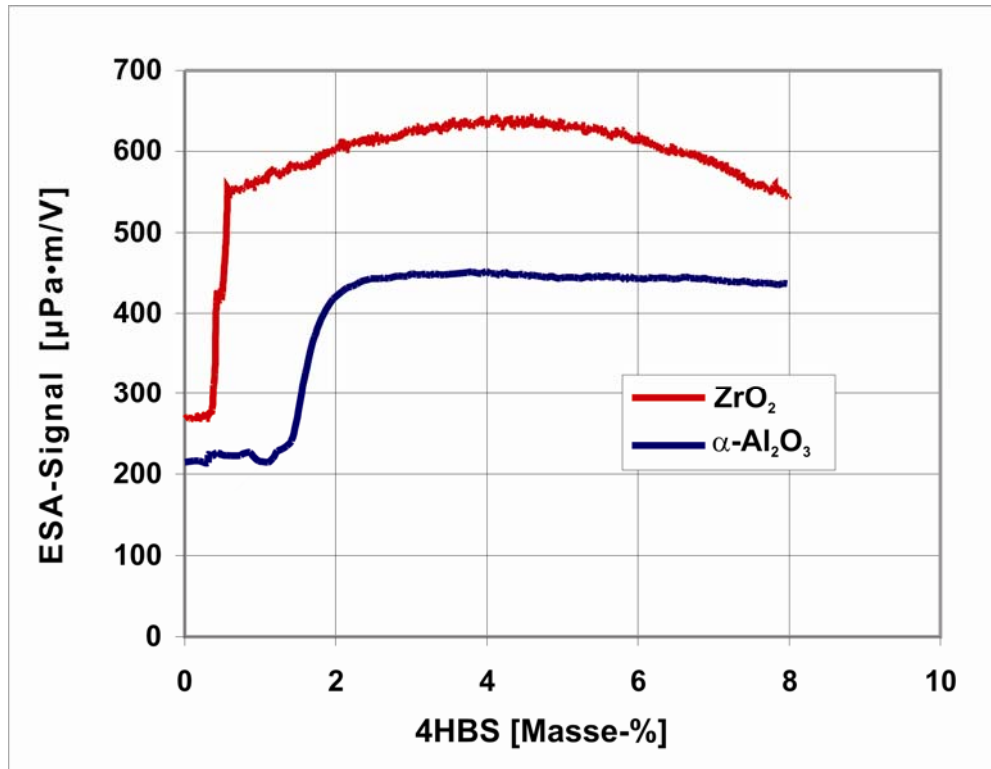


Abb. 8: ESA-Signale von ZrO<sub>2</sub> (TZ-8Y) und α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) in Ethanol in Abhängigkeit von der 4HBS-Zugabe (bezogen auf den Feststoffgehalt)

Tabelle 7: Zusammensetzung der optimierten ZrO<sub>2</sub>- und α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Suspension

		Zusammensetzung	
Ethanol		77 Masse-%	
Feststoffgehalt	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50)	80 %	23 Masse-%
	ZrO <sub>2</sub> (TZ-8Y)	20 %	
4 Hydroxybenzoesäure (4HBS)*		4 Masse-%	
Deionisiertes Wasser (VE-H <sub>2</sub> O)*		6 Masse-%	

\*bezogen auf den Feststoffgehalt

#### 4.3.5 Suspensionen mit Mullitprecursoren

Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Kriechfestigkeit, geringe thermische Dehnung und gute chemische Stabilität war die Herstellung von Mullitmatrices Gegenstand intensiver Forschung der letzten Jahre [78].

Für die Infiltration von Oxid-Fasern (Nextel™ 720) kommen, wie im Abschnitt 4.2 bereits ausgeführt wurde, nur Mullitprecursoren in Betracht. Das SIRAL 28M (Sasol Germany GmbH) - ursprünglich ein Produkt für die Katalysatorindustrie [79] - ist ein solcher Precursor, der bereits bei anderen Infiltrationsverfahren erfolgreich zur Mullitherstellung eingesetzt wurde [52]. Es besteht aus nanoskaligen Bereichen von (Pseudo-) Böhmit  $\text{AlOOH}$  und amorphem  $\text{SiO}_2$ . Die Umwandlungen des Böhmits bis zur Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  zu Mullit sind in der DSC-Kurve des Materials ablesbar (Abb. 9). Daraus lässt sich die Notwendigkeit eines Kalzinierungsschritts ableiten. Das SIRAL 28M wurde deshalb bei 1150 °C 5 Stunden kalziniert, um Böhmit zu dehydroxylieren und die hohe spezifische Oberfläche des SIRAL 28M zu reduzieren. XRD-Untersuchungen (Abb. 10) verdeutlichen, dass sich das diphase SIRAL 28M beim Kalzinieren zunächst zu Übergangstonerden und amorphem  $\text{SiO}_2$  umsetzt.

Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 1300 °C wandelt sich das kalzinierte Produkt vollständig zu orthorhombischem Mullit um [80].

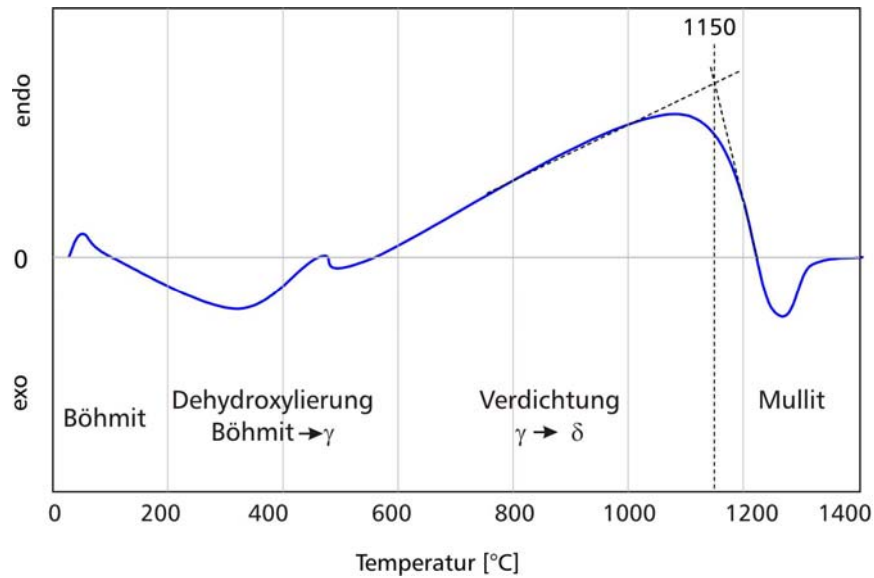


Abb. 9: DSC von SIRAL 28M [81]

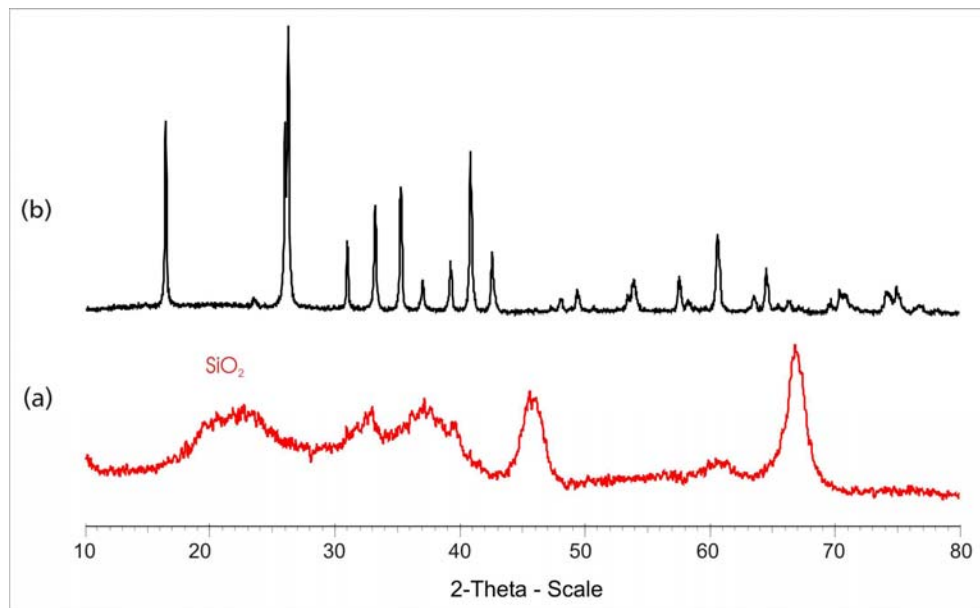


Abb. 10: Umwandlung des SIRAL 28M (XRD)

- a) SIRAL 28M, 5 Std. bei 1150 °C kalziniert (Übergangstonerden und amorphes  $\text{SiO}_2$ )
- b) kalziniertes SIRAL 28M, 1 Std. bei 1300 °C gesintert (alle Peaks orthorhombischer Mullit)

Die Abnahme der spezifischen Oberfläche während des Kalzinierens geht mit Partikelwachstum und Agglomeratbildung einher. Das kalzinierte SIRAL 28M besitzt eine Korngröße von  $d_{50} \approx 5 \mu\text{m}$  und Agglomerate bis zu  $25 \mu\text{m}$  Durchmesser. Deshalb war ein Mahlprozess erforderlich, um verarbeitbare Pulver (Partikelkorngröße von  $< 500 \text{ nm}$ ) für die Infiltration von Nextel™ 720 zu erhalten. Der notwendige Zerkleinerungsprozess gelang mit einer Planetenkugelmühle (PKM), Pulverisette 6 (FRITSCH GmbH). Es wurden ethanolische Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 20 % gemahlen und die Partikelgrößen gemessen. Zur Mahlung diente ein Gefäß aus magnesiumstabilisiertem Zirkonoxid. Als Mahlkörper wurden yttriumstabilisierte Zirkonoxidkugeln in den Größen von  $\varnothing 0,5 - 0,7 \text{ mm}$  (ZIRMIL Ytt. stab., 93 %  $\text{ZrO}_2$ , SAINT-GOBAIN) verwendet. Erfahrungswerte [82] zeigen, dass für eine effektive Zerkleinerung das Verhältnis zwischen Mahlkörper- und Produktpartikelgröße bei  $10 - 10^4$  liegen sollte.

Im Allgemeinen ist es wünschenswert, Mahlkörper und Mahlgefäß aus dem gleichen Material zu verwenden. Ein  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilisiertes Mahlgefäß stand jedoch nicht zur Verfügung und MgO-stabilisierte Mahlkugeln sind erst ab einem Durchmesser von 1,2 mm erhältlich. Deshalb wurde dieser Kompromiss eingegangen.

Für das Zerkleinern wurden 300 g kalzinierte Siralsuspension bei  $400 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ , 3 Stunden mit Richtungswechsel der Planetenmühle alle 5 min, gemahlen. Dadurch wurden Partikelkorngrößen  $< 500 \text{ nm}$  erreicht (Abb. 11). Parallel dazu erfolgten Mahlversuche bei der Fa. Netzsch Feinmahltechnik GmbH mit einer Labormühle LabStar. Mit einer konstanten Rührwerksdrehzahl von  $2500 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Durchsatzleistung von 66 kg/h wurde insgesamt 3 Stunden in Kreislauffahrweise gemahlen. Diese Versuche führten ebenfalls zu einem positiven Ergebnis.

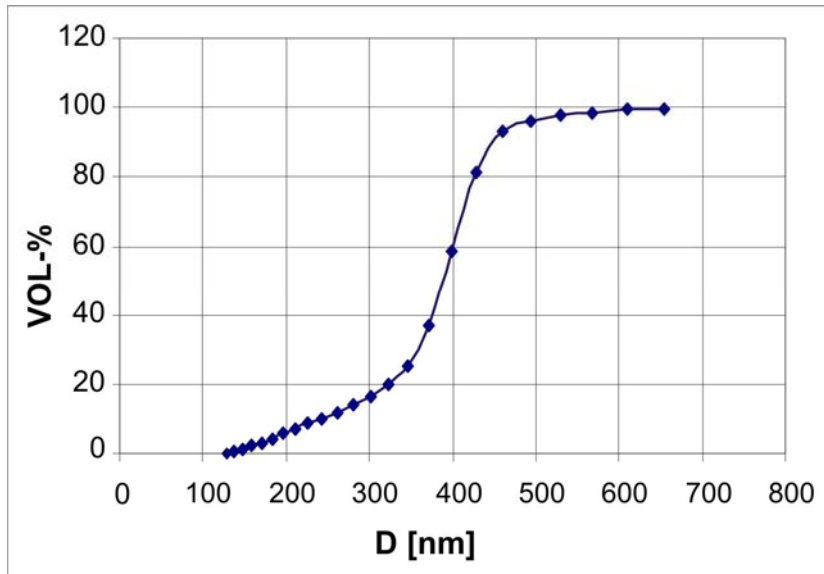


Abb. 11: Partikelgrößenverteilung eines gemahlten kalzinierten SIRAL 28M

Dispersionen des kalzinierten SIRAL 28M in Ethanol zeigten zunächst kein einheitliches elektrophoretisches Abscheidungsverhalten. Der Hauptteil wurde an der Anode abgeschieden, der Rest an der Kathode. Als Ursache konnten durch REM/EDX unterschiedliche  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse der jeweiligen Partikel nachgewiesen werden.  $\text{SiO}_2$ -Anreicherungen an SIRAL-Oberflächen wurden auch von anderen Autoren [83] beobachtet.

Um die vollständige anodische Abscheidung zu erreichen, wurde der Dispersion 4HBS zugesetzt. 4HBS bewirkte zwar eine einheitliche anodische Abscheidung, war in ihrer Wirkung jedoch zu schwach (nur eine dissoziierbare  $-\text{COOH}$ -Gruppe), um hinreichende Abscheidungsraten zu erreichen. Erst die Verwendung von Zitronensäure in Kombination mit Triethanolamin führte zu dicken, ausschließlich anodisch abgeschiedenen Schichten. Zitronensäure besitzt drei dissoziierbare Carboxylgruppen, deren vollständige Dissoziation bei  $\text{pH} > 7$  durch die basische Wirkung des Triethanolamins erreicht wird [81]

Die Suspensionsoptimierung erfolgte durch ESA-Signal-Bestimmungen (Abb. 12). Diese zeigen, dass die negative Partikelladung mit der Dispergatorzugabe deutlich zunimmt.

Dieses Ergebnis und die Charakterisierung der elektrophoretisch abgeschiedenen Schichten führten zu der in Tabelle 8 ausgewiesenen Suspension, die für die elektrophoretische Infiltration zum Einsatz kam.



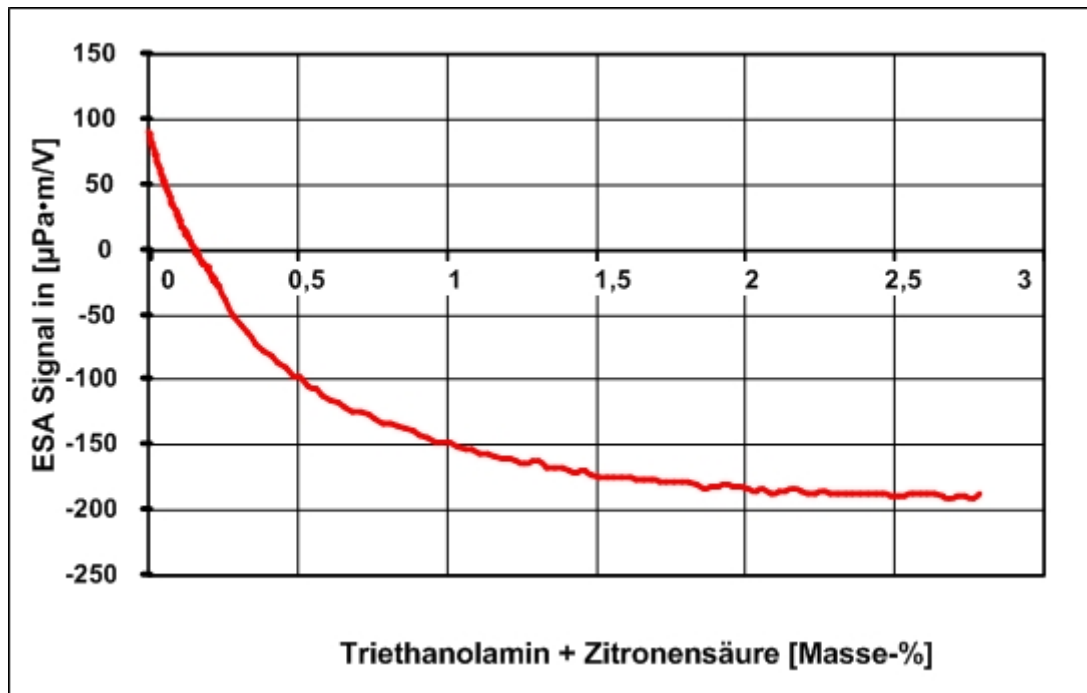


Abb. 12: ESA-Signal in Abhängigkeit der Mischdispersgator-Zugabe (1 Masse-% TEA + 0,5 Masse-% Hcit bezogen auf den Feststoffgehalt) für gemahlenes kalziniertes SIRAL 28M

Tabelle 8: Zusammensetzung der optimierten ethanolische SIRAL 28M Suspension

	Zusammensetzung
Ethanol	80 Masse-%
SIRAL 28M	20 Masse-%
Triethanolamin (TEA)*	1 Masse-%
Zitronensäure (Hcit)*	0,5 Masse-%
Deionisiertes Wasser (VE-H <sub>2</sub> O)*	6 Masse-%

\*bezogen auf den Feststoffgehalt

#### 4.4 Verhalten von Nextel™ 720-Fasern in einer Suspension

Das Faserverhalten bei Einwirken einer Suspension bzw. eines Dispergators spielt eine wichtige Rolle beim Infiltrationsprozess. Eine elektrophoretische Infiltration wird wesentlich begünstigt, so die Arbeitshypothese, wenn auch die Fasern eine hohe Oberflächenladung besitzen und diese Oberflächeladung das gleiche Vorzeichen hat, wie die der Teilchen. Dadurch wird eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Fasern, aber vor allem zwischen den Fasern und den Matrixpartikeln wirksam, die das Eindringen der Teilchen in das Fasergewebe erleichtert (s. Abschnitt 5.2).

Der Nachweis für die Oberflächenladung von Fasern ist allerdings schwierig, weil es kein kommerzielles Messverfahren dafür gibt. Deshalb wurde eine Methode gewählt, die die Arbeitsschritte Zerkleinern der Fasern, Dispergieren und ESA-Signal-Messung beinhaltet.

Für diese Untersuchungen wurden entschlichtete Nextel™ 720-Fasern im trockenen Zustand in einer Planetenkugelmühle (Typ P6, Fritsch Company, Germany) gemahlen. Die Mahlung wurde bis zu einer mittleren Partikelkörngröße von  $1,35\ \mu\text{m}$  (Partikelbereich zwischen  $0,5$  und  $2,5\ \mu\text{m}$ ) durchgeführt. Die Partikelgröße wurde mit dem Zetasizer (Malvern Instruments GmbH) gemessen.

Von den so erhaltenen Pulvern wurden Suspensionen für die ESA-Signal-Messungen hergestellt. Abb. 13 zeigt die Ergebnisse der ESA-Signal-Messungen der gemahlenen Nextel™ 720-Fasern in ethanolischer Suspension bei Zugabe von verschiedenen Dispergatoren. Das Verhalten bei Einwirkung des Dispergators 4HBS (Abb. 13 a) zeigt, dass die gemahlenen Nextel™ 720-Fasern eine positive Ladung aufweisen.

Das ist eine Steigerung des ESA-Signales von ca.  $107$  auf ca.  $170\ \mu\text{Pa}\cdot\text{m}/\text{V}$ . Ab  $0,8$  Masse-% 4HBS stellt sich ein nahezu konstanter Wert von  $170\ \mu\text{Pa}\cdot\text{m}/\text{V}$  ein.

Durch Zugabe von Triethanolamin und Zitronensäure (Abb. 13 b) erhalten die gemahlenen Nextel™ 720-Fasern eine negative Ladung, da der pH-Wert durch Triethanolamin in den basische Bereich verschoben wird. Es ergibt sich dadurch ein ähnliches Verhalten wie für SIRAL 28 M (s. Abschnitt 4.3.5)

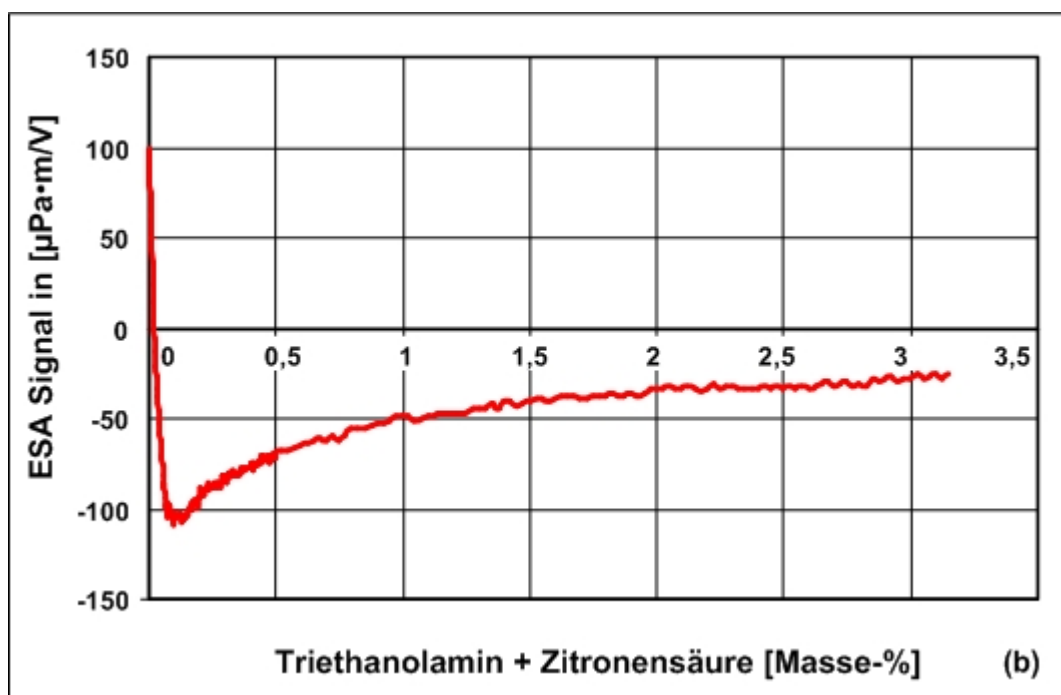
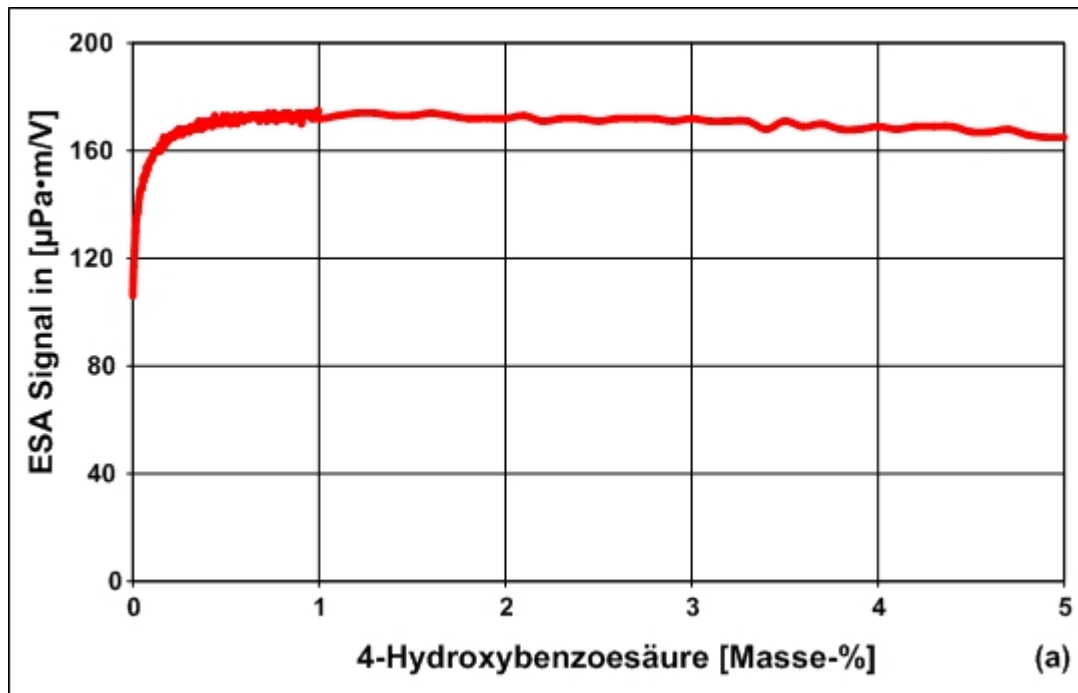


Abb. 13: ESA-Signale von gemahlenen Nextel™ 720-Fasern in Ethanol in Abhängigkeit von den verwendeten Dispergatoren (bezogen auf den Feststoffgehalt)

a) 4HBS

b) Triethanolamin mit Zitronensäure (1 Masse-% TEA + 0,5 Masse-% Hcit)

## **5 Elektrophoretische Abscheidung für die Infiltration von Oxidgewebelagen**

### **5.1 Verfahrensprinzip**

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, versteht man unter elektrophoretischer Abscheidung (EPD) die Wanderung dispergierter Partikel beim Anlegen eines elektrischen Gleichfeldes und ihre Abscheidung auf einer Elektrode. Bei der Infiltration eines Oxidgewebes zur Herstellung von langfaserverstärkten Oxidkeramik-Verbundwerkstoffen besteht die Schwierigkeit darin, dass dieses für die EPI nicht als Elektrode genutzt werden kann. Oxidwerkstoffe sind im Allgemeinen gute elektrische Isolatoren. Sie müssen deshalb an einem elektrisch leitenden Substrat (Elektrode) in einer elektrophoretischen Zelle angebracht werden, damit die geladenen Partikel einer stabilen Suspension die nichtleitenden Oxidgewebelagen infiltrieren können. Eine solche EPI-Zelle ist schematisch in Abb. 14 dargestellt. Das Prinzipbild zeigt, dass die Partikel unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes zur Abscheideelektrode wandern. Dabei durchdringen sie das Gewebe, d. h. sie infiltrieren es, und füllen sukzessive die Lücken zwischen den Fasern mit Matrixteilchen auf, bis eine gleichmäßige Partikelverteilung im gesamten Gewebe erreicht ist.

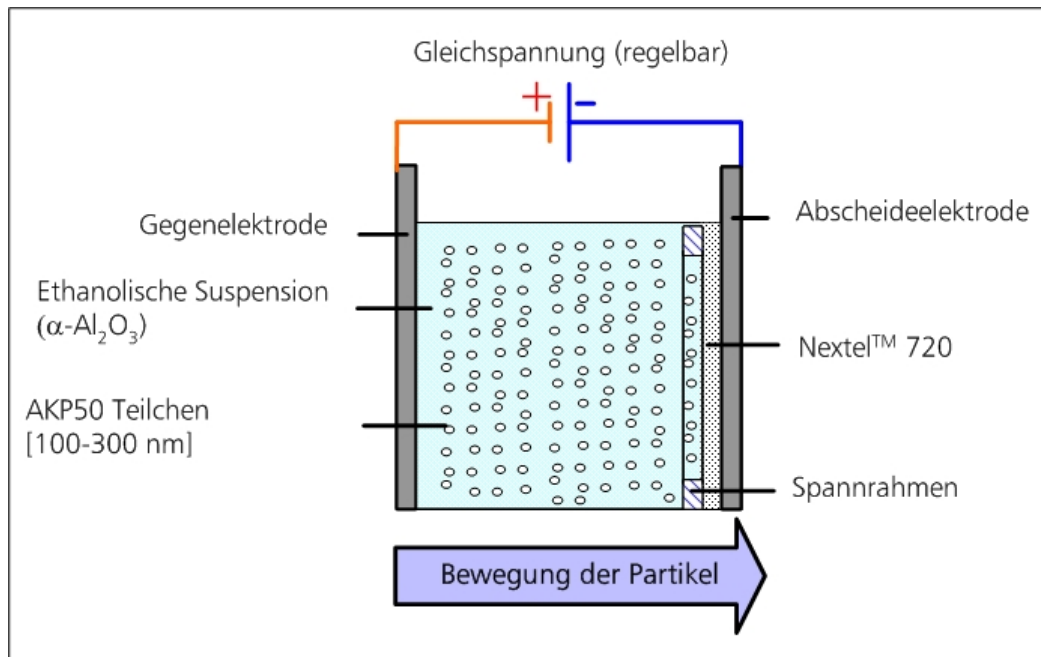


Abb. 14: Schematische Darstellung der Infiltration von nichtleitendem Oxidfasergewebe durch elektrophoretische Abscheidung (als Beispiel AKP50/Nextel™ 720)

Abb. 15 stellt das Ablaufschema für die Durchführung einer elektrophoretischen Infiltration einzelner nichtleitender Oxidfasermatten dar. Der erste Schritt ist, wie im Abschnitt 4.3 beschrieben wurde, die Herstellung einer möglichst agglomeratfreien und stabilen Suspension. Danach muss die zu infiltrierende Fasermatte straff auf die Abscheideelektrode gespannt werden. Nach dem Füllen der Elektrophoresezelle mit der Suspension erfolgt die elektrophoretische Infiltration.

Typische Infiltrationsversuche wurden mit einer mittleren Feldstärke von 50 V/cm und Infiltrationszeiten zwischen 2 und 3 min durchgeführt. Nach dem Trocknen an Luft bei Raumtemperatur werden die Grünkörper von der Abscheideelektrode gelöst und anschließend kurzzeitig drucklos an Luft bis zu einer maximalen Temperatur von 1300 °C gesintert.

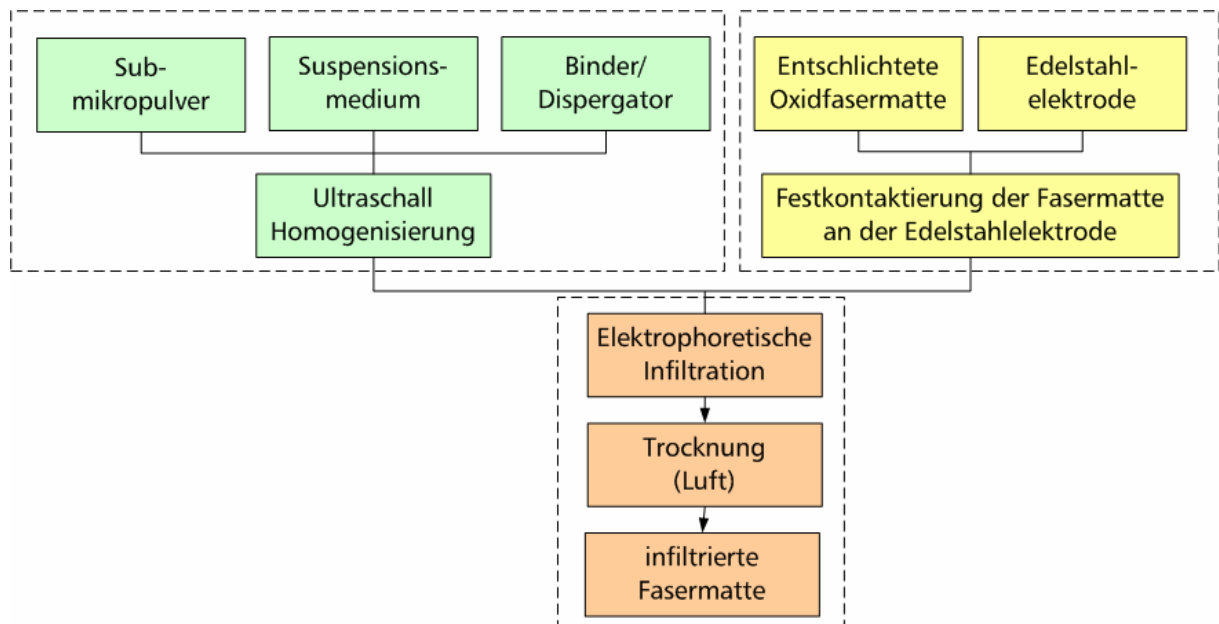


Abb. 15: Verfahrensschema der elektrophoretischen Infiltration

## 5.2 Reaktionsablauf der Matrixbildung im Fasergewebe

An der TU-Ilmenau wurden umfangreiche Studien und Untersuchungen zur Herstellung von Suspensionen mit Submikro- und Nanopulvern sowie zur elektrophoretischen Abscheidung durchgeführt [48, 84-87]. Aufbauend auf diesen Kenntnissen wurde in Abschnitt 2.4 eine Arbeitshypothese für die elektrophoretische Infiltration aufgestellt. Nach dieser Arbeitshypothese müssen die Teilchen und die in der Suspension angeordneten Fasern eine hohe Oberflächenladung mit gleichem Vorzeichen ausbilden, wenn es zu einer erfolgreichen Infiltration kommen soll.

Für die Materialkombination AKP50 und Nextel™ 720 wurde nachgewiesen, dass sowohl die Teilchen als auch die Fasern eine positive Oberflächenladung in einem ethanolischen Medium bei Einwirkung von 4HBS ausbilden (Abb. 5 und Abb. 13).

Mit den in Abschnitt 8.1 und 8.2.2 untersuchten Grün- und Sinterkörpern konnte die hohe Qualität der Matrix für diese optimalen Bedingungen nachgewiesen werden. Umgekehrt wurde beobachtet, dass eine unzureichende Oberflächenladung zu einer Koagulation von Partikeln auf der Gewebeoberfläche und zum Verstopfen der Faserlücken führt. Damit wurde die Richtigkeit der Arbeitshypothese bestätigt.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Untersuchungen ableiten, dass die Oberflächenladung folgende Parameter steuert:

- die elektrostatische Stabilität der Suspension und damit das Koagulations- und Sedimentationsverhalten der Teilchen (Abb. 2)
- die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen bei der Elektrophorese (Gl. (14))
- die Gründichte der abgeschiedenen Matrix (Abb. 25)
- die Eindringtiefe der Teilchen in das Gewebe (Abb. 30 und Abb. 31)

Der Mechanismus der Infiltration und damit der Matrixbildung ist ein komplexer Prozess, der von vielen Faktoren beeinflusst wird. In der Literatur sind hierzu keine Angaben zu finden.

Die vorliegenden Ergebnisse gestatten aber eine vereinfachte Interpretation der Matrixbildung.

Abb. 16 soll die wesentlichen Zusammenhänge für das Modellsystem AKP50 und Nextel™ 720 verdeutlichen helfen. Die Wanderung der Partikel ist hiernach in zwei Bereiche gegliedert.

Im Bereich I gelten die elektrokinetischen Gesetzmäßigkeiten der „freien“ Elektrophorese gemäß Abb. 3, d. h.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel wandern unter dem Einfluss eines homogenen elektrischen Gleichfeldes mit konstanter Endgeschwindigkeit in Richtung Kathode. Für eine ideal stabile, agglomeratfreie Suspension kann angenommen werden, dass sich die Teilchen als Einzelpartikel nahezu linear zur Abscheideelektrode bewegen.

Wenn die Partikel die Fasern erreichen (Bereich II) kommt es zur Wechselwirkung sowohl zwischen den Partikeln als auch zwischen den Fasern und den Partikeln infolge ihrer Annäherung. In diesen Zwischenräumen kommt es zu einer Erhöhung der Partikelanzahl pro Volumen. Es ergeben sich abstoßende Kräfte ( $F_1$ ) zwischen den Fasern und den Partikeln, die eine vorzeitige Koagulation der Partikel an den Fasern und in den Faserzwischenräumen behindern.

Da die Fasern an der Abscheideelektrode mechanisch fest kontaktiert sind, ist ihr Freiheitsgrad beschränkt. Es ist aber davon auszugehen, dass auch die zwischen den Fasern wirkende elektrostatische Abstoßung die Infiltration erleichtert.

Das tiefe Eindringen der Teilchen in das Gewebe ist die Folge der alles dominierenden Coulombkraft in Verbindung mit der elektrostatischen Abstoßung zwischen Partikeln und Fasern.

Wenn die Teilchen sich den Fasern annähern, werden sie abgestoßen, bevor die Koagulationsgrenze (s. DLVO-Theorie, Abb. 2) erreicht wird. Das gleiche gilt auch für die Teilchen untereinander, bei denen die elektrostatische Abstoßung der Ausbildung von Partikelagglomeraten entgegenwirkt.

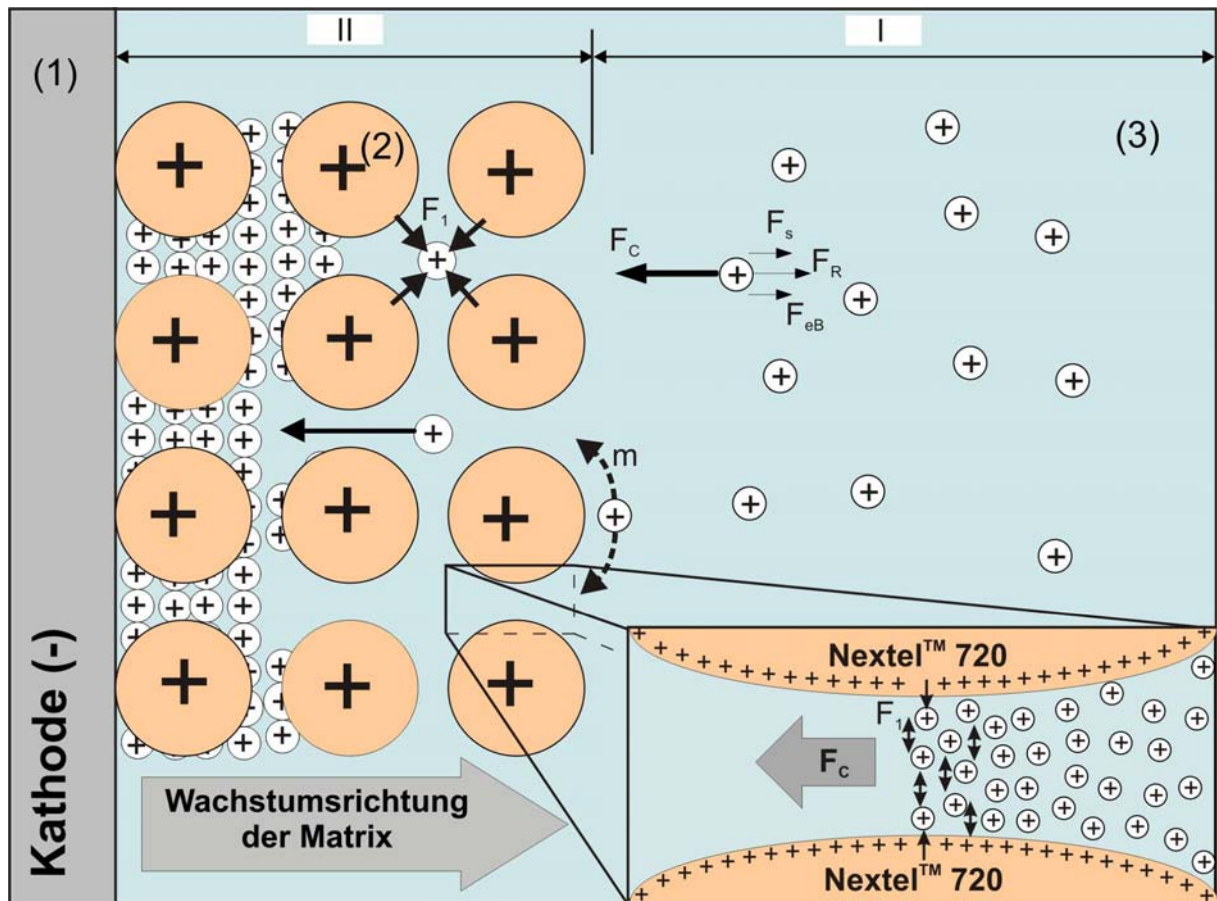
Infolge dieser Wechselwirkung kann sich die ursprüngliche Linearbewegung der Teilchen in eine nichtlineare Bewegung ändern, bezeichnet mit dem Buchstaben „m“ in der Graphik. Dadurch wird es möglich, dass die Teilchen in die jeweils nachfolgende Lücke des Fasergewebes rutschen, bis sie die Kathode oder die bereits im Wachsen begriffene Matrixschicht erreichen. Bei den experimentellen Untersuchungen wurde beobachtet, dass die Matrix, immer an der Elektrode beginnend, durch das Fasergewebe hindurchwächst, d. h. entgegengesetzt der Wanderungsrichtung der Partikel (s. auch Abb. 16).

Mit der Abscheidung der Teilchen an der Kathode erfolgt durch die weiterhin einwirkende Coulombkraft eine Verdichtung der angelagerten Teilchen. Die Teilchen werden dadurch so weit aneinander angenähert, dass ihre Abstände die Koagulationsgrenze unterschreiten. Damit gelangen Sie in den Wirkungsbereich der dann dominierenden Van-der-Waals-Kräfte.

Es entsteht ein Grünkörper mit hoher Packungsdichte der Teilchen. Überlagert wird der gesamte Prozess von einer Verschiebung des Elektrolytgleichgewichtes, denn auch Ionen wandern entsprechend ihrer Ladung zur Anode oder Kathode.

Diese Vorgänge führen aber nicht zu Entladung der Teilchen. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Verschiebung des Elektrolytgleichgewichtes nur eine untergeordnete Rolle bei der Matrixbildung spielt.





$F_c$ : Coulombkraft

$F_s$ : Stokes'sche Kraft

$F_R$ : Relaxationskraft

$F_1$ : Abstoßungskraft zwischen Faser und Partikel mit der gleichen Polarität

$F_s$ : Stokes'sche Kraft

$F_{eB}$ : elektrophoretische Bremsung

$m$ : nichtlineare Bewegung der Partikel

(1) Elektrode

(2) Fasergewebe Nextel™ 720

(3) Suspensionspartikel ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )

Abb. 16: Schematische Darstellung der Bewegung positiv geladener Teilchen ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) bei der Infiltration positiv geladener Oxidfasergewebe (Nextel™ 720)

## **6 Verfahren zur Herstellung von Mehrlagenverbundwerkstoffen**

### **6.1 Allgemeine Beschreibung der Verfahrensschritte**

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von mehrlagig langfaserverstärkten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen. Durch Nutzung der elektrophoretischen Infiltration und Stapelung von Gewebelagen soll ein schneller, kontrollierter und kosteneffizienter Matrixaufbau mit möglichst vollständiger Partikelinfiltration der Faserformen erreicht werden.

Dafür wurden zwei Verfahren entwickelt, die mit den Modellsubstanzen Aluminiumoxid/AKP50 und Nextel™ 720-Gewebe erprobt wurden. Die neuartigen Herstellungsverfahren sind als Ablaufschema in Abb. 17 dargestellt und werden im nächsten Abschnitt einzeln erklärt. Beide Techniken basieren auf der elektrophoretischen Infiltration, die man als Kernstück der Methoden betrachten kann.

Bei beiden Verfahren werden die Grünkörper nach dem EPI-Prozess an Luft getrocknet und anschließend drucklos gesintert. Mit dem Ziel, den Einfluss von Sintertemperatur und Haltezeit auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite zu ermitteln, wurde eine Reihe von Stufenbränden im Bereich von 1000 bis 1300 °C durchgeführt. Auf die daraus resultierenden Ergebnisse wird speziell im Abschnitt 8.1 eingegangen.

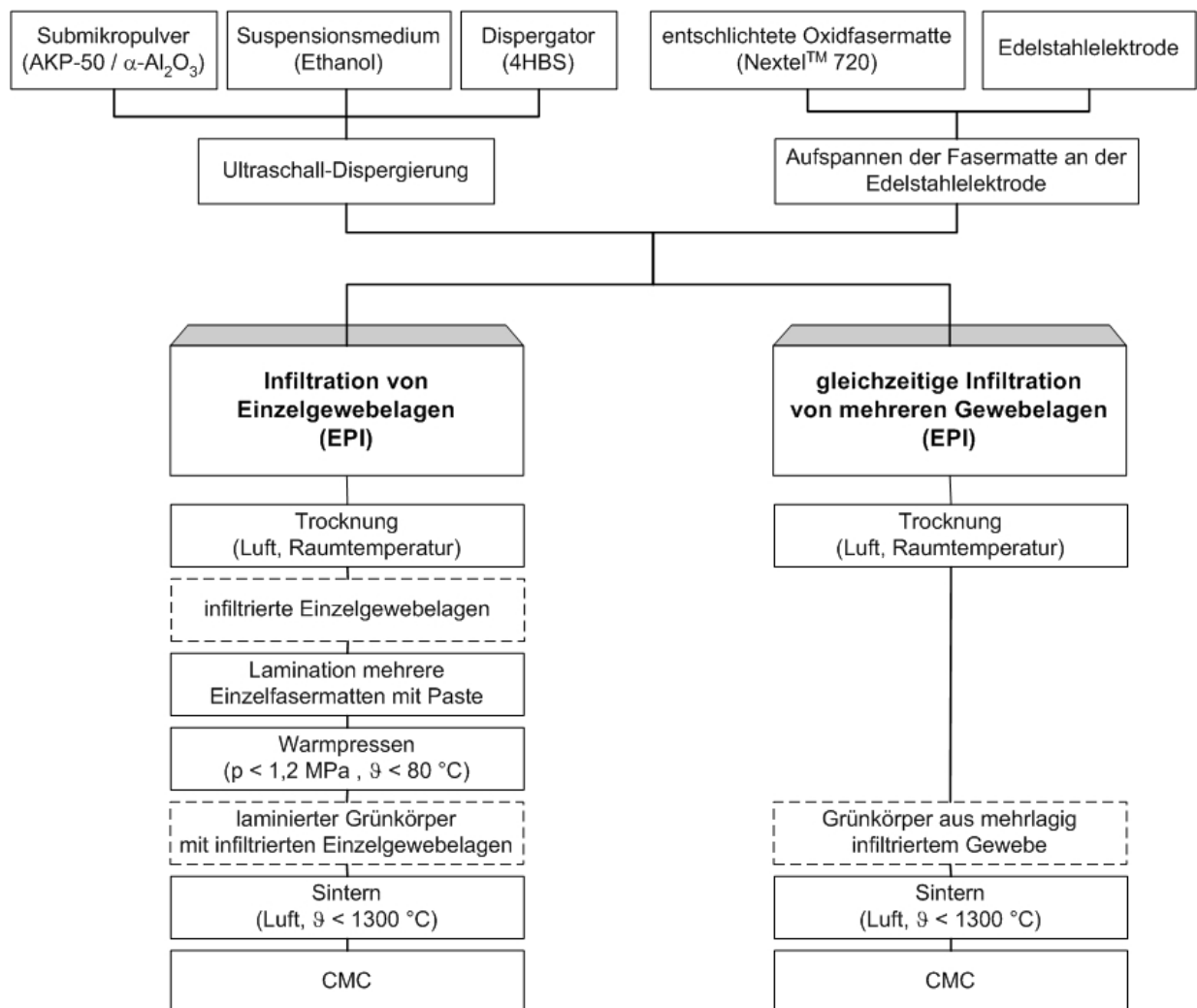


Abb. 17 Verfahrensschritte zur Herstellung von Oxid/Oxid-Faserverbundwerkstoffen

links: Laminationsverfahren

EPI von Einzelfasermatten und Lamination mit Hilfe einer Paste

rechts: Mehrlageninfiltrationsverfahren

Gleichzeitige Infiltration von mehreren Fasermatten durch EPI

## 6.2 Herstellung von Verbundwerkstoffen nach dem Laminationsverfahren

Nach dem Laminationsverfahren werden die Gewebelagen einzeln in einer EPI-Zelle nach Abb. 14 infiltriert und danach an Luft getrocknet.

Die für die Versuche verwendeten Gewebeflächen hatten die Abmessungen  $45\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ .

Das Verbinden der einzelnen Gewebelage erfolgte mit einer Paste als Zwischenmatrix. Diese Paste sollte homogen und streichfähig sein. Sie muss außerdem einen hohen Feststoffgehalt und eine Binderwirkung aufweisen, damit eine gute Verzahnung zwischen den infiltrierten Einzellagen erreicht wird.

Die nach mehreren Vorversuchen verwendete Paste bestand aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AKP50), VE-Wasser und einem thermoplastischen Binder, Polyvinylalkohol (Tabelle 9)

Tabelle 9: Zusammensetzung der verwendeten Paste im Laminierprozess für die Herstellung von Mehrlagenverbundwerkstoffen

Zusammensetzung der Paste	Konzentrationen
Dispergiermedium (VE-Wasser)	50 Masse-%
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AKP50) Pulver	50 Masse-%
Polyvinylalkohol Binder* (Polyviol LL 6035) (20 %-ig)	10 – 20 Masse-%

\*bezogen auf der Feststoffgehalt

Abb. 18 soll den Prozess der Herstellung von Mehrlagenverbundwerkstoffen durch Lamination von infiltrierten Einzelfasermatten verdeutlichen helfen. Bevor die Paste mit einer Rakel auf die Fasermatte aufgetragen werden kann, müssen die infiltrierten Einzelfasermatten mit VE-Wasser angefeuchtet werden. Dieser Schritt ist notwendig, weil die infiltrierte Fasermatte der Paste schlagartig das Wasser entziehen würde und somit die Streichfähigkeit der Paste verloren ginge.

Die Schichtdicke der aufgetragenen Paste konnte durch die Rahmenhöhe der Vorrichtung im Bereich von 0,4 bis zu 0,8 mm variiert werden. Das Berakeln der Fasermatten erfolgte einseitig, so dass durch Stapeln ein Zuschnittpaket (Sandwich-Aufbau) mit einer Wechsellagerung von infiltriertem Gewebe und Paste erreicht wird.

Dieses Zuschnittpaket wurde mit einem weiteren Verfahrensschritt warm verpresst. Die Begrenzung der Temperatur auf 80 °C verhinderte das Austrocknen der Paste. Der Druck von  $< 1,2$  MPa führte zu keiner Faserschädigung. Unter diesen Bedingungen ( $\vartheta < 80$  °C,  $p < 1,2$  MPa) ermöglichen das Wasser und die Binderphase ein Fließen und Umlagern der Teilchen. Der auftretende Materialfluss führte bei diesem Verfahren zu einer Erhöhung der Gründichte bei weitgehender Vermeidung von Dichteinhomogenitäten. Es kommt zu einer Verzahnung der Partikel, die man sich ähnlich wie bei der LTCC-Technik vorstellen kann [88]. Das erhaltene Laminat wurde in der Presse abgekühlt und vorsichtig entnommen, damit keine Risse im Grünkörper entstehen. Nach vollendeter Trocknung an Luft wurde der Formkörper gesintert.

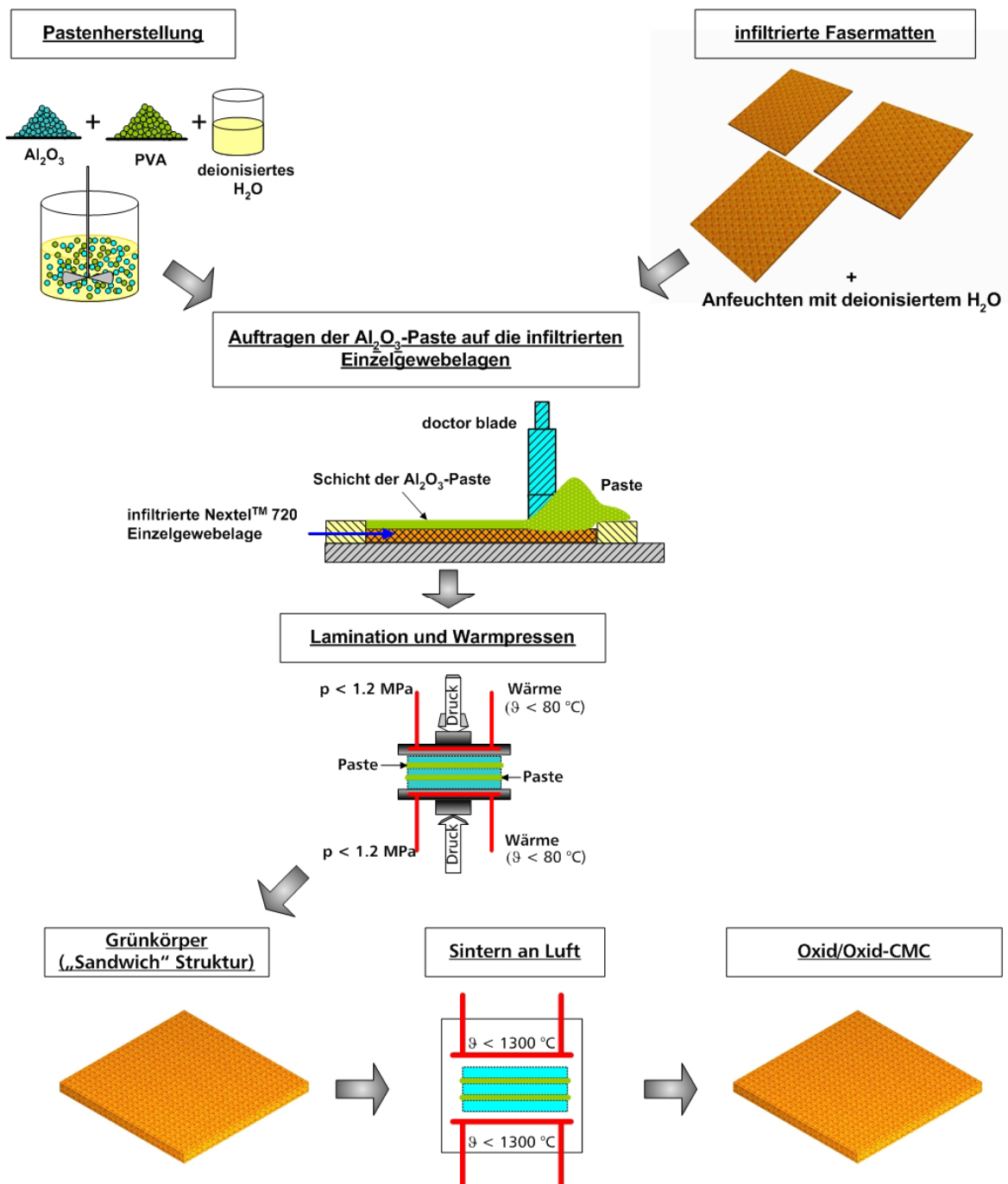


Abb. 18: Infiltration der Einzelfasermatten mit anschließender Lamination

### 6.3 Gleichzeitige Infiltration mehrlagiger Gewebe

Bei dem EPI-Verfahren zur gleichzeitigen Infiltration mehrlagiger Gewebe ist in Abb. 17 rechts der Vorteil gezeigt, dass die Verfahrensschritte bei der Herstellung mehrlagiger Faserverbundwerkstoffe deutlich reduziert werden. Damit wird das Verfahren bzw. sein Handling vereinfacht. Darin ist auch eine Kostenreduzierung für die Herstellung des Verbundwerkstoffes eingeschlossen.

Durch eigene Untersuchungen wurde in den ersten Arbeiten an der TU-Ilmenau [66, 80] nachgewiesen, dass mit dem Verfahren der elektrophoretischen Abscheidung ein potenzieller Weg für die gleichzeitige Infiltration von mehreren Gewebelagen in einem Verfahrensschritt möglich ist. Die dazu notwendige Einstellung der Abstände der Gewebelagen und die Bestimmung der maximal infiltrierbaren Gewebezahl waren mit der zur Verfügung stehenden Elektrophoresezelle aber nicht möglich.

In einem ersten Schritt wurde deshalb versucht, mehrere Gewebelagen mit Hilfe der Nähetechnik zu einem Schichtpaket zu vereinen.

Das Vernähen verschiedener Nextel™ 720-Fasergewebelagen wurde mit Kevlar, Nomex und Polyester bei KVB im Technologie Centrum Chemnitz realisiert. Die entsprechende Nähetechnik wurde analog der Faser-Kunststoff-Verbundtechnik (FKV-Technik) durchgeführt. Die Vernähung der Fasergewebe erfolgte mit einem Stichtyp „one-side-stich“ (OSS) [89].

Die so vernähten Gewebelagen wurden an der Abscheidelektrode der EPI-Zelle angebracht. Mit Suspensionen aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AKP50) erfolgte bei einer elektrischen Feldstärke von 50 V/cm und Infiltrationszeiten von bis zu 9 min die Infiltration gemäß Abb. 14. Diese ersten Untersuchungen für die Herstellung von faserverstärkten Verbundwerkstoffen ergaben keine vollständige Infiltration, wie im Abschnitt 6.4 im Detail beschrieben wird. Dennoch brachten diese Versuche wertvolle Aussagen, die zu einem Konzept für die Konstruktion und den Bau einer neuen elektrophoretischen Zelle führten.

Die Herstellung eines mehrlagigen Verbundwerkstoffes erfolgte hiernach durch Simultaninfiltration eines Gewebestapels in dieser speziell angefertigten Abscheidungszone. In Kapitel 7 werden sowohl die Zelle im Detail behandelt als auch die Anforderungen und Vorteile ihrer Konstruktion beschrieben.

Mit dieser Technik war es möglich, sechs, im Einzelfall bis zu sieben, übereinander gespannte Fasermatten gleichzeitig zu infiltrieren. Die wichtigsten Voraussetzungen hierfür sind sowohl das feste Aufspannen des Gewebestapels auf der Abscheideelektrode als auch das Durchführen der Infiltration entgegengesetzt der Wirkung der Gravitationskraft.

Damit sind von vornherein Sedimentationserscheinungen, die das Eindringen der Individualpartikel in das Gewebe behindern können, ausgeschlossen [90].

Mit dieser Vorrichtung können Mehrlagengrünkörper bis zu einem Durchmesser von 110 mm erzeugt werden. Das Trocknen der Formkörper erfolgt bei Raumtemperatur in der Zelle. Damit können Delaminierungsprobleme weitgehend vermieden werden. Nach der Trocknung werden die Grünkörper von der Abscheideelektrode gelöst und anschließend bei Temperaturen bis zu 1300 °C gesintert.

#### **6.4 Mechanische Anforderungen während der Infiltration mehrerer Gewebelagen**

Die ersten Versuche zur Infiltration mehrlagiger vernähter Fasergewebe, wie sie in Kapitel 6.3 erwähnt wurden, zeigten eine ungleichmäßige Infiltration. Untersuchungen der Querschliffe solcher Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop offenbarten eine nicht ausreichende Infiltration von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln in das Gewebe.

Abb. 19 zeigt eine typische Infiltration vernähter Nextelgewebe. Es war in allen getesteten Proben zu erkennen, dass in der Gewebemitte keine oder eine nur unvollständige Infiltration erfolgte. Außerdem wurde keine gleichmäßige Schicht an der Probenrückseite gebildet.



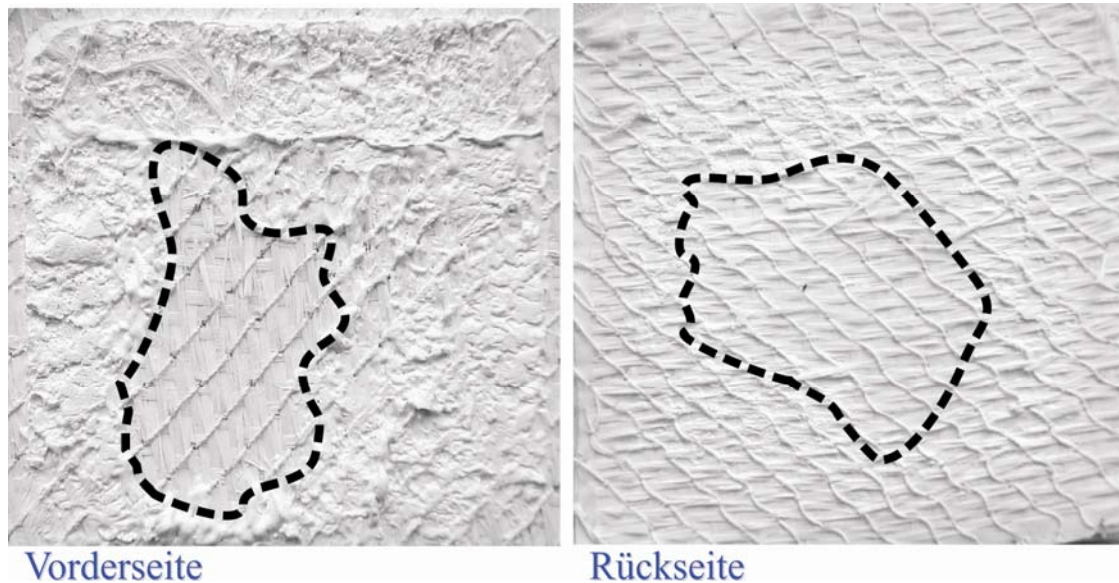


Abb. 19: Unvollständige Infiltration von drei mit Kevlar vernähten Nextel™ 720-Fasergeweben

Dafür sind verschiedene Gründe ausschlaggebend. Ein wichtiger Grund ist, dass während der EPI die Partikel nicht nur durch das Gewebe eindringen, sondern auch in größeren Mengen durch die Löcher, die die Nadel beim Vernähen (Einstecken) verursachte.

Ein noch erheblicheres Problem ist die ungleiche Matrixbildung. Die Ursache für die unvollständige Infiltration, insbesondere in der Probemitte (Abb. 19), ist ein Abheben der Gewebelage von der Elektrode. Abb. 20 zeigt die auftretenden Kräfte bei Verwendung von elektrisch nichtleitenden Geweben in der elektrophoretischen Zelle.

Die Berührung des Fasergewebes mit der Abscheideelektrode wird in der einfachen elektrophoretischen Zelle (Abb. 14) durch einen Spannrahmen erzeugt, der die Kraft  $F_1$  (Abb. 20) hervorruft.

Während der Infiltration durchdringen die Partikel das Gewebe und wandern an die Abscheideelektrode, an der das Nextelgewebe aufgespannt ist. Liegt das Gewebe nicht unmittelbar an der Elektrode an und ist es nicht ausreichend gespannt, bildet sich eine Schicht zwischen der Elektrode und den Gewebelagen. Diese Schicht wächst dann sukzessive an der Abscheideelektrode in Gegenrichtung zur Wanderung der Partikel und hebt das Gewebe mit der Kraft  $F_2$  von der Elektrode ab, was dazu führt, dass das Gewebe in diesem Bereich nicht vollständig infiltriert werden kann.

Aus diesem Grunde ist ein straffes und gutes Aufspannen des Oxidgewebes an der Edelstahlelektrode eine wichtige Voraussetzung für die Infiltration. Diese Verwölbung des Gewebes muss unbedingt vermieden werden. Die Lösung dafür wird bei der Beschreibung der neu entwickelten Zelle im Abschnitt 7.3 dargestellt.

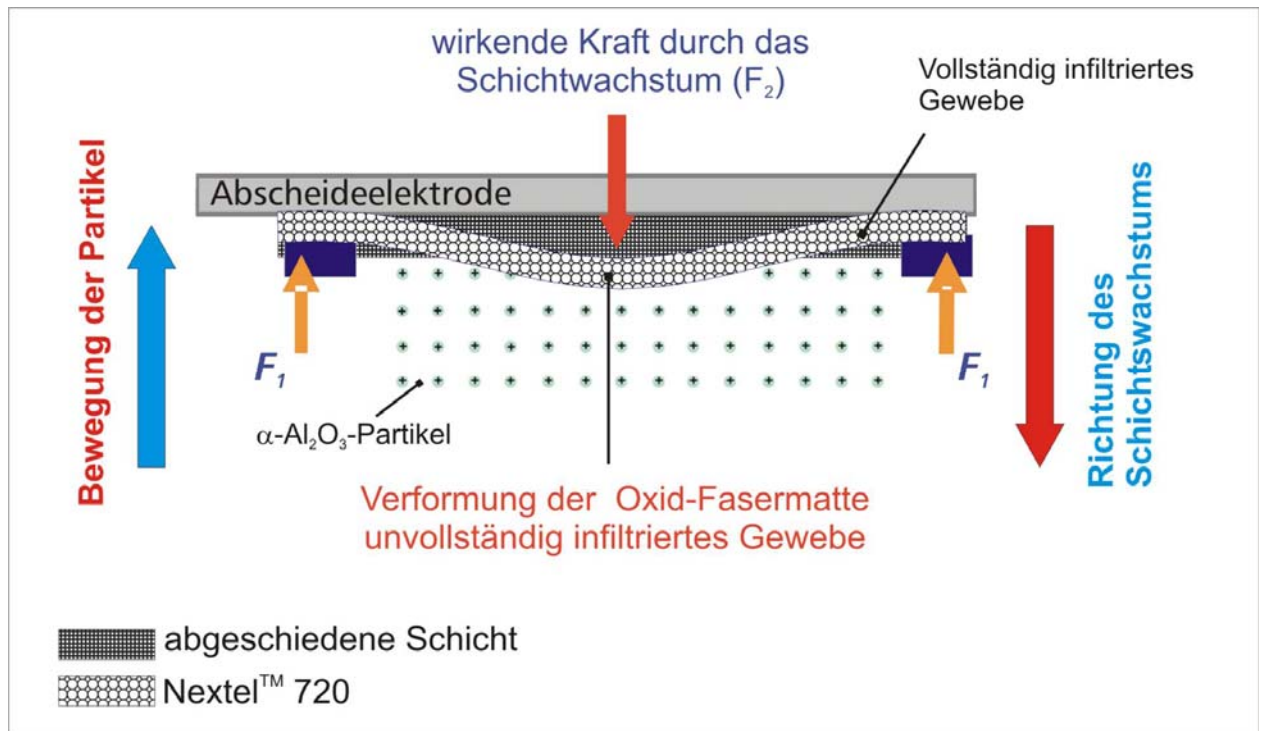


Abb. 20: Kräfte zwischen dem Gewebe und dem Aufspannsystem an der Elektrode während der elektrophoretischen Infiltration

## **7 Entwicklung einer neuen Infiltrationszelle**

### **7.1 Anforderungen an den Aufbau der Zelle**

Nach erfolgreichen Voruntersuchungen wurde eine Apparatur für die Durchführung weiterführender elektrophoretischer Abscheidungen konstruiert und gebaut. Dafür wurden die Erfahrungen der ersten EPI-Untersuchungen [48, 84-87] mit der vorher zur Verfügung stehenden Zelle genutzt. Außerdem sollte die neue Infiltrationszelle die Herstellung eines faserverstärkten Verbundwerkstoffes durch EPI vereinfachen.

Entscheidende Anforderungen für die Konstruktion der EPI-Zelle waren:

- Vermeidung der Verdampfung von Ethanol
- einfaches Handling der Apparatur
- Gewährleistung eines straffen Spannens des Gewebes auf der Elektrode
- Herstellung von größeren Proben mit Abmessungen bis zu 100 mm Durchmesser
- Verbesserung des elektrischen Feldes an der Arbeitselektrode.

Das Handling der Zelle muss eine möglichst einfache Montage der Gewebe und eine Reinigung der Zelle gestatten. Das heißt, sie muss in wenigen Schritten zusammen bzw. auseinander gebaut werden können.

Das straffe Spannen des Gewebes sollte eine ausreichende Kraft erzeugen, damit ein Abdrücken des Gewebes von der Elektrode, wie in Abschnitt 6.4 beschrieben wurde, verhindert wird.

Die Größe der hergestellten Probe wurde so bemessen, dass Prüfkörper für eine genormte Zug- und Biegefestigkeitsprüfung (DIN-EN658) herausgearbeitet werden können.

## 7.2 Einfluss des elektrischen Feldes

Der Einfluss des elektrischen Feldes spielt bei der elektrophoretischen Abscheidung eine wichtige Rolle, weil die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen von der Feldstärke abhängig ist. Wittwer und Probsthain [27, 91] haben sich mit dieser Problematik im Zusammenhang mit der Entwicklung eines Massentransportanalysators beschäftigt. Dadurch wurde nachgewiesen, dass eine Plattenelektrodenanordnung entsprechend dem Prinzip des idealen Plattenkondensators schwierig zu realisieren ist.

Es treten in der Regel Deformationen bzw. Inhomogenitäten des elektrischen Feldes auf, d. h. die Feldstärke zwischen den Elektroden ist nicht konstant [27].

Die Feldinhomogenitäten resultieren aus den in vielen Fällen im Verhältnis zu den Elektrodenabmessungen zu großen Elektrodenabständen und führen dann an den Elektrodenrändern zu höheren Feldstärken als in der Elektrodenmitte [92].

Weiterhin liegt an Kanten, Spitzen und Ecken von Abscheideelektroden stets eine Konzentration der elektrischen Feldlinien und damit eine höhere Stromdichte vor. Diese Erscheinung ist um so stärker, je geringer die elektrische Leitfähigkeit der Suspension ist [93]. Die Folge davon ist, dass sich bei der elektrophoretischen Abscheidung an einer Plattenelektrode ein dickerer Scherben an den Rändern der Elektrode bildet. Diese Erscheinung ist auf Feldinhomogenitäten am Elektrodenrand zurückzuführen, die eine homogene elektrophoretische Abscheidung behindern. Solche Inhomogenitäten hat Neulen [94] nachgewiesen und photographisch belegt [91]. In Abb. 21 a sind die Äquipotentiallinien dargestellt, die diesen Sachverhalt verdeutlichen. Aus diesem Grund muss das Feld innerhalb einer elektrophoretischen Zelle homogenisiert werden, d. h. die Äquipotentiallinien müssen möglichst parallel zu der Abscheideelektrode (Arbeitselektrode) verlaufen, wie das bspw. in der Messzelle des Massentransportanalysators (Abb. 21 b) der Fall ist.

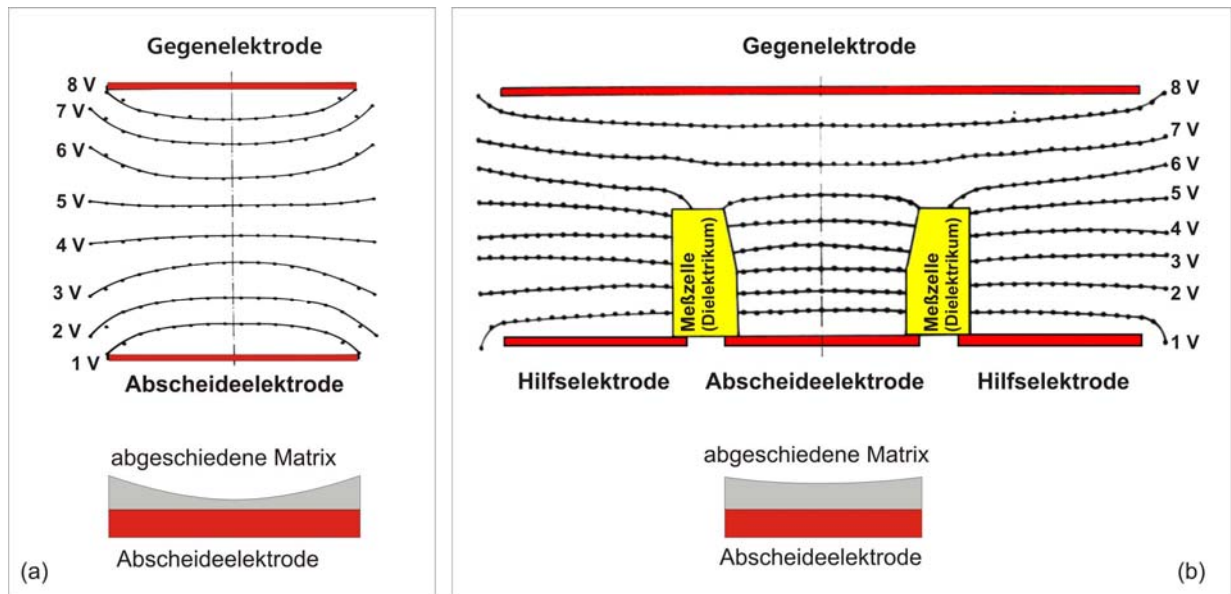


Abb. 21: Darstellung der Äquipotentiallinien eines elektrischen Feldes [27]

a) Äquipotentiallinien einer Plattenanordnung ohne Hilfselektrode

b) Äquipotentiallinien mit Hilfselektrode im Massentransportanalysator

Eine Homogenisierung des Feldverlaufes kann erreicht werden, indem das Verhältnis Abstand/Elektrodendurchmesser hinreichend klein gewählt wird [27].

Für die elektrophoretische Abscheidung von Partikeln ist das aber nur begrenzt möglich. Bei der Annäherung der Arbeitselektroden ergibt sich das Problem, dass bei einem kleiner werdenden Suspensionsvolumen mit relativ großen Elektrodenflächen eine schnellere Konzentrationsverarmung entsteht. Für diesen Fall sind dann nicht ausreichend Partikel verfügbar, um eine vollständige Infiltration sicherzustellen.

In [27, 91] wurde mit dem Massentransportanalysator nachgewiesen, dass eine Homogenisierung des elektrischen Feldes durch eine Aufteilung in Arbeits- und Hilfselektrode erreicht werden kann (Abb. 21 b). Diese Anordnung ist mit der bekannten Schutzringanordnung [95] vergleichbar, bei der die Hilfselektrode und die Arbeitselektrode das gleiche Potential besitzen und diese konzentrisch zueinander angeordnet sind. Für die praktische Handhabung der elektrophoretischen Infiltration ist diese Anordnung aber kaum geeignet, weil es auch auf den Hilfselektroden zu einer elektrophoretischen Abscheidung kommt.

In der Arbeit von Probsthain [91] sind umfangreiche Feldberechnungen an mehreren Varianten von Elektrodenanordnungen durchgeführt worden. Ausgehend von diesen Überlegungen wurde für die Gestaltung der Abscheideelektrode der Einbau eines Kunststoffringes am äußeren Rand der Elektrode vorgesehen. Die Aufgabe des elektrisch nicht leitenden Ringes besteht darin, die sonst am Elektrodenrand vorhandene Feldstärkeüberhöhung durch Vergrößerung des Elektrodenabstandes ( $D_1$  zu  $D_2$ ) und der damit verbundenen Verringerung der Feldstärke abzubauen [91, 95]. Abb. 22 zeigt schematisch den eingebauten Polyamidring und die Auswirkungen auf den Verlauf der Äquipotentiallinien.

Beide Maßnahmen, ein geringer Abstand der Elektroden im Vergleich zum Elektrodendurchmesser und die Feldstärkeabschwächung durch den Kunststoffring, wurden bei der konstruktiven Lösung der neuen EPI-Zelle berücksichtigt.

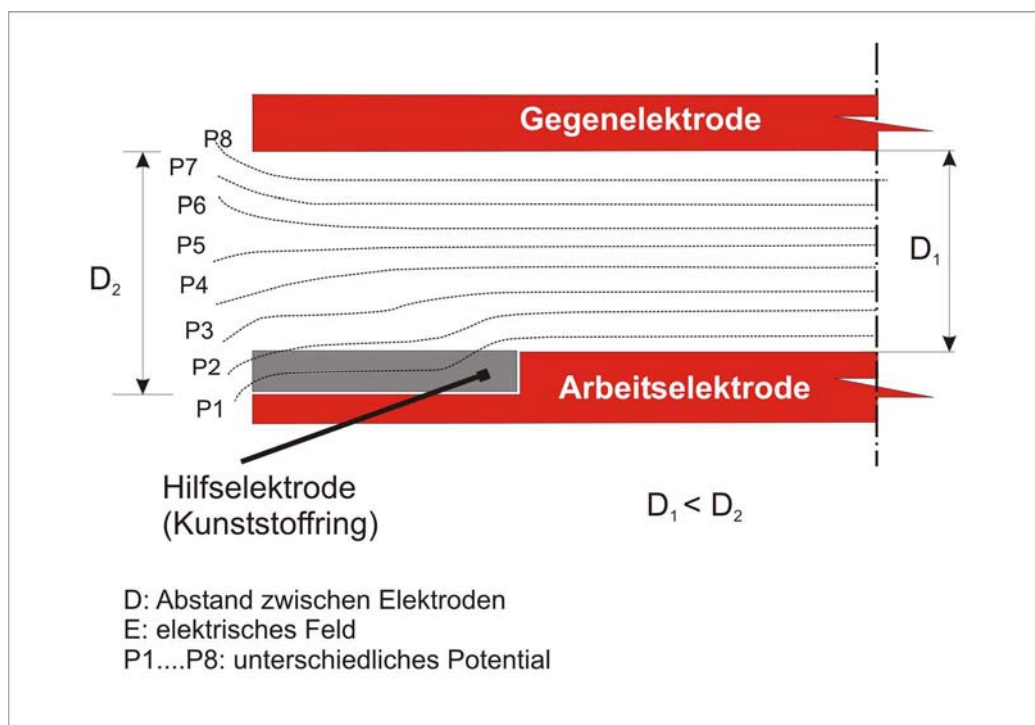


Abb. 22: Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung der neuen EPI-Zelle mit in der Arbeitselektrode angeordnetem dielektrischem Ring

### 7.3 Das Konzept, prinzipieller Aufbau und Wirkungsweise der Infiltrationszelle

Die neue Apparatur besitzt folgende wesentliche Merkmale:

- Die Infiltration erfolgt in einer geschlossenen Zelle, die mit einem Zulauf und Ablauf für die Suspension versehen ist.
- Die Elektroden sind als Plattenelektroden horizontal angeordnet und ihre elektrische Verschaltung erfolgt so, dass die Bewegungsrichtung der Teilchen immer gegen die Gravitationskraft erfolgt.
- Die Teilung der Zelle in horizontaler Richtung ermöglicht das Einlegen des Fasergewebes. Mit Hilfe eines Spannrahmens wird beim Verschließen der Zelle das elektrisch nichtleitende Fasergewebe straff auf die Edelstahlelektrode gespannt. Zusätzlich ermöglicht eine Stellschraube die Bewegung der Elektrode gegen das Fasergewebe.

Der geschlossene Raum der Zelle schließt ein Verdampfen der ethanolischen Suspension aus.

Die Abscheidung gegen die Gravitationskraft ermöglicht eine bessere Nutzung der Transporteigenschaften der Teilchen durch die Elektrophorese.

Sedimentationserscheinungen von Partikeln wird entgegengewirkt.

Abb. 23 veranschaulicht die konstruierte Ausführung der Infiltrationszelle. Eine detaillierte Darstellung der EPI-Zelle ist im Anhang dargestellt.

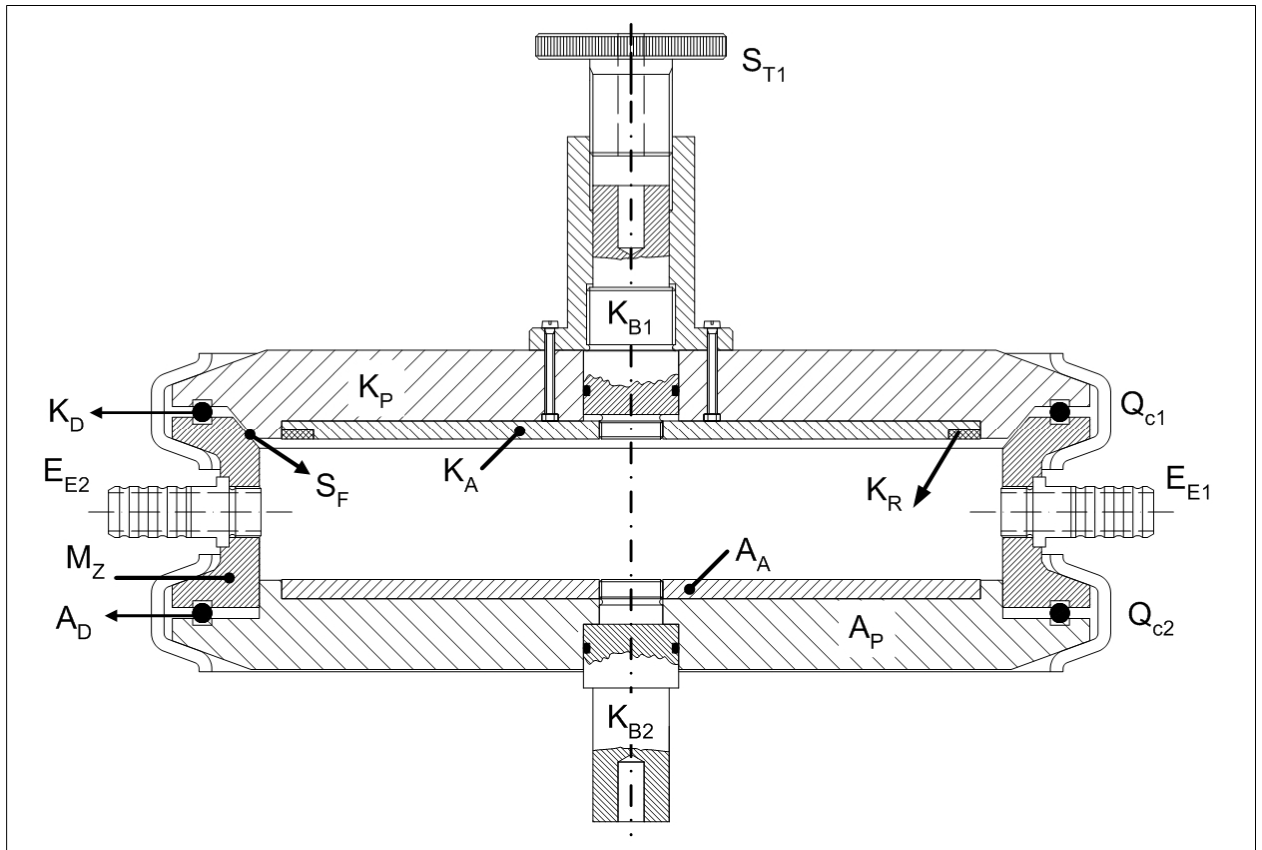


Abb. 23: Konstruktive Ausführung der Infiltrationszelle

Die Zelle ist rotationssymmetrisch und besteht aus drei Hauptteilen: dem Gehäuse ( $M_Z$ ) und zwei Platten ( $A_P$  und  $K_P$ ) aus PVC, in denen die Kathode ( $K_A$ ) bzw. die Anode ( $A_A$ ) eingesetzt sind. Der Außendurchmesser beträgt 165 mm, die Gesamthöhe 120 mm.

Der Elektrodenabstand in der Zelle wurde auf 22 mm festgelegt. Die Regulierung der elektrischen Feldstärke zur Veränderung der elektrophoretischen Abscheidungsbedingungen ist durch Variation der Elektrodenspannung möglich.

Das Volumen der Messzelle beträgt ca. 220 ml. Die Befüllung erfolgt mit zwei unabhängigen Behältern über die Anschlüsse  $E_{E1}$  und  $E_{E2}$ . Dabei wird die Schwerkraft ausgenutzt. Dazu ist es notwendig, dass die Schlauchanschlüsse ( $E_{E1}$  und  $E_{E2}$ ) vertikal positioniert sind. Weiterhin müssen die Behälter höher als die Zelle stehen. Durch die vertikale Positionierung der Schlauchanschlüsse wird gewährleistet, dass der geschlossene Raum gut entlüftet wird.



Die Kathode ( $K_P$ ) und Anode ( $A_P$ ) bestehen aus rostfreiem Edelstahl (1,4301). Sie werden mit der Messzelle durch einen Standard-Schnellspannring ( $Q_{C1}$ ,  $Q_{C2}$ ) fixiert.

Diese Befestigungsart ermöglicht eine einfache Montage und Demontage der Zelle, denn sie wandelt die Horizontalbewegung der Schnellspannringe in eine vertikale Bewegung der Kunststoffplatte um. Mit den Dichtungsringen ( $A_D$  und  $K_D$ ) wird die Zelle zusätzlich hermetisch verschlossen.

In die Elektroden sind zwei Edelstahlbuchsen ( $K_{B1}$ ,  $K_{B2}$ ) eingeschraubt, an denen man die elektrische Versorgung der Zelle für die Elektrophorese befestigen kann. An der Gegenelektrode ( $A_A$ ), der Anode, bildet sich keine Masseschicht. Deshalb ist sie nur an der Kunststoffplatte ( $A_P$ ) fixiert.

Die Kathode ( $K_A$ ) fungiert als Abscheideelektrode. An dieser wird das nichtleitende Fasergewebe aufgespannt. Die Vorrichtung ist so beschaffen, dass eine oder auch mehrere Lagen von Fasermatten gleichzeitig gespannt und infiltriert werden können.

Nach jeder Infiltration muss das infiltrierte Gewebe aus der Zelle entfernt werden und, ohne eine Beschädigung der abgeschiedenen Matrix hervorzurufen, getrocknet werden. Deshalb ist die Kathode in der Kunststoffplatte ( $K_P$ ) nur durch eine Presspassung zwischen der Buchse  $K_{B1}$  und der Kunststoffplatte ( $K_P$ ) befestigt.

Die Elektrode ( $K_A$ ) ist vertikal bewegbar und kann zusammen mit dem Fasergewebe von der Kunststoffplatte entfernt werden, wenn die Zelle geöffnet ist. Damit ist es möglich, mit einer einfachen Handhabung die Abtrennung der Fasergewebe von der Edelstahlelektrode schnell zu realisieren.

Die Arbeitskathode ( $K_A$ ) besitzt entsprechend den vorherigen Überlegungen einen Kunststoffring ( $K_R$ ).

Ein besonderes Merkmal der Zelle ist das Spannsystem für das Fasergewebe an der Abscheideelektrode. Das Spannen des Gewebes erfolgt hauptsächlich durch die Abschrägungen  $S_F$  der Kunststoffplatte  $K_P$  und des Zellengehäuses ( $M_Z$ ) mit einem Winkel von  $45^\circ$ . Zusätzlich ermöglicht die Stellschraube ( $S_{T1}$ ) die Bewegung der Elektrode gegen das Fasergewebe.

In Abb. 24 a sind die Auswirkungen der Spannkkräfte auf das Gewebe dargestellt. Die Andruckkraft der Kathode wird an den Abschrägungen in eine Normal- ( $F_N$ ) und eine Tangentialkomponente ( $F_T$ ) abhängig vom Winkel der Abschrägungen zerlegt.

Diese bewirken eine radiale Verspannung ( $F_s$ ) des Gewebes. Die Stellschraube ( $S_{T1}$ ) ermöglicht außerdem, dass das bereits gespannte Gewebe zusätzlich durch das Nachführen der Elektrode ( $F_K$ ) fest gespannt wird.

Dadurch verringert sich die Gefahr, dass durch das Schichtwachstum das Fasergewebe von der Abscheideelektrode abgehoben wird (s. Abschnitt 6.4).

Unter diesen Voraussetzungen wandern die Teilchen zur Abscheideelektrode, wobei sie das Fasergewebe durchdringen und es sukzessive mit Matrixteilchen auffüllen. Abb. 24 b zeigt schematisch die Funktion der Zelle.

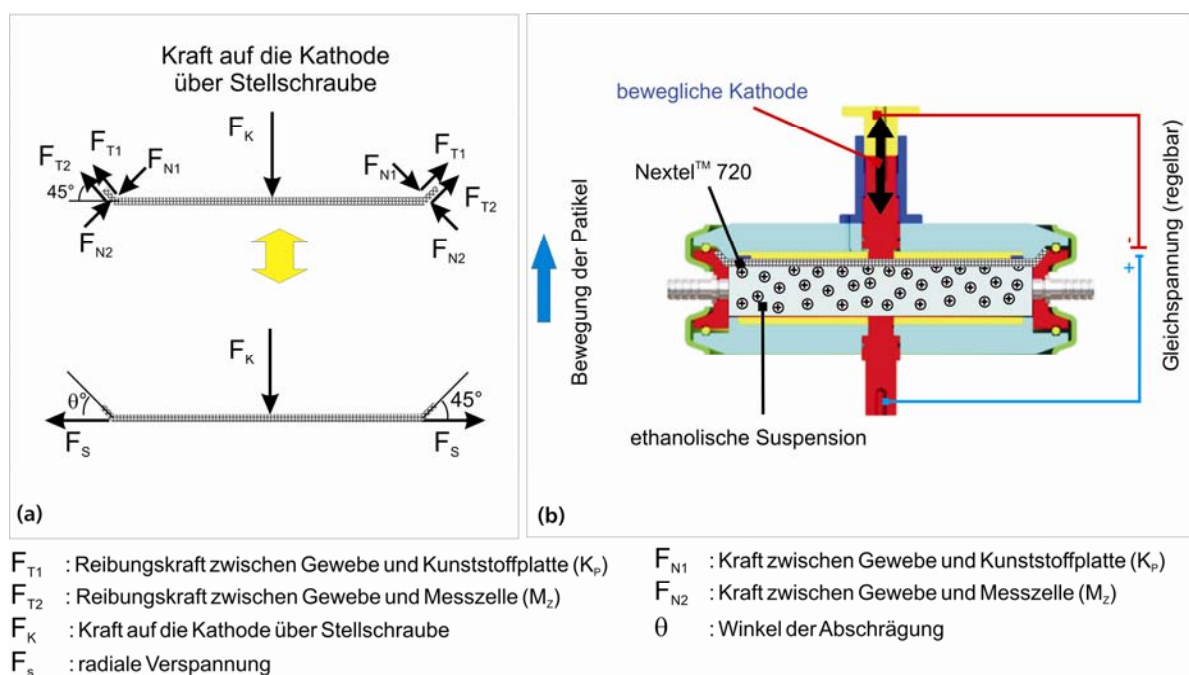


Abb. 24: Wirkung und Nutzung der EPI-Zelle

- Darstellung der wirkenden Kräfte in der Oxidfasermatte durch das Spannsystem der EPI-Zelle
- schematische Darstellung für die Durchführung der EPI entgegen der Gravitationskraft

---

Für die im Abschnitt 4.3.2 ausgewiesene Suspension mit  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln (AKP50) wurde mit einer Gleichspannung von 100 V bei 22 mm Elektrodenabstand gearbeitet. Die Infiltrationsfläche der Proben beträgt  $79\text{ cm}^2$ . Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine Stromdichte von ca.  $0,01\text{ A/dm}^2$ .

Die Infiltrationszeiten lagen je nach Anzahl der eingebrachten Gewebelagen zwischen 2 und 10 min. Mit dieser an der TU Ilmenau gebauten EPI-Apparatur können Gewebestapel bis zu sechs Gewebelagen simultan infiltriert werden.

## 8 Charakterisierung der hergestellten Verbundwerkstoffe

### 8.1 Infiltration von $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Nextel™ 720-Gewebe (Einzelgewebelage)

Die durch elektrophoretische Abscheidung infiltrierten Einzelgewebe wurden elektronenoptisch untersucht. Ein typisches REM-Bild für eine infiltrierte Gewebelage im Grünzustand zeigt Abb. 25 a. Die Infiltration der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel in das Fasergewebe ist durch eine homogene Matrixbildung gekennzeichnet. Abb. 25 b zeigt, dass die Partikelkorngrößen des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) erwartungsgemäß zwischen 100 und 300 nm liegen und die Matrix eine gute Verdichtung aufweist. Dies zeigt, dass das ausgewählte Pulver AKP50 für die elektrophoretische Infiltration sehr gut geeignet ist.

Die erhaltenen Grünkörper weisen eine homogene Matrix im intra-tow-Bereich des Fasergewebes auf, was vor allem auf die hohe elektrostatische Stabilität der Suspension zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse korrelieren mit der ESA-Signalmessung der Suspension (s. Abb. 5), und es bestätigt sich die Voraussage, dass bei der gewählten Zusammensetzung der Suspension bzw. der Konzentration der 4HBS eine hohe Oberflächenladung der Partikel erreicht wird. Dadurch kommt es, wie im Abschnitt 5.2 erläutert, zu einer vollständigen elektrophoretischen Infiltration von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln und zu einer hohen Gründichte der Matrix. Die Oberflächenladung der Teilchen ist entsprechend der DLVO-Theorie [11] somit auch ein kritischer Parameter für die EPI. Eine hohe Effizienz der EPI ist gegeben, wenn die Oberflächeladung so groß ist, dass bei der Wechselwirkung zwischen den Partikeln und Fasern die abstoßenden Kräfte die anziehenden Kräfte überwiegen. Das heißt, die Koagulation oder Matrixbildung sollte erst dann einsetzen, wenn die Partikel das Gewebe passiert und die Abscheidungselektrode erreicht haben. Eine Filterwirkung des Gewebes, wie sie bei vorzeitiger Koagulation einsetzen könnte, wurde nicht beobachtet.

Außerdem zeigen die REM-Aufnahmen, dass die EPI eine Infiltration ohne mechanische Beanspruchung der Fasern ermöglicht. Es bestätigen sich hiermit die aus der Literatur bekannten Aussagen [68, 80, 96-103], wonach die EPI eine vielseitige Technik ist, um faserverstärkte Vorformen mit Submikropulver zu infiltrieren.

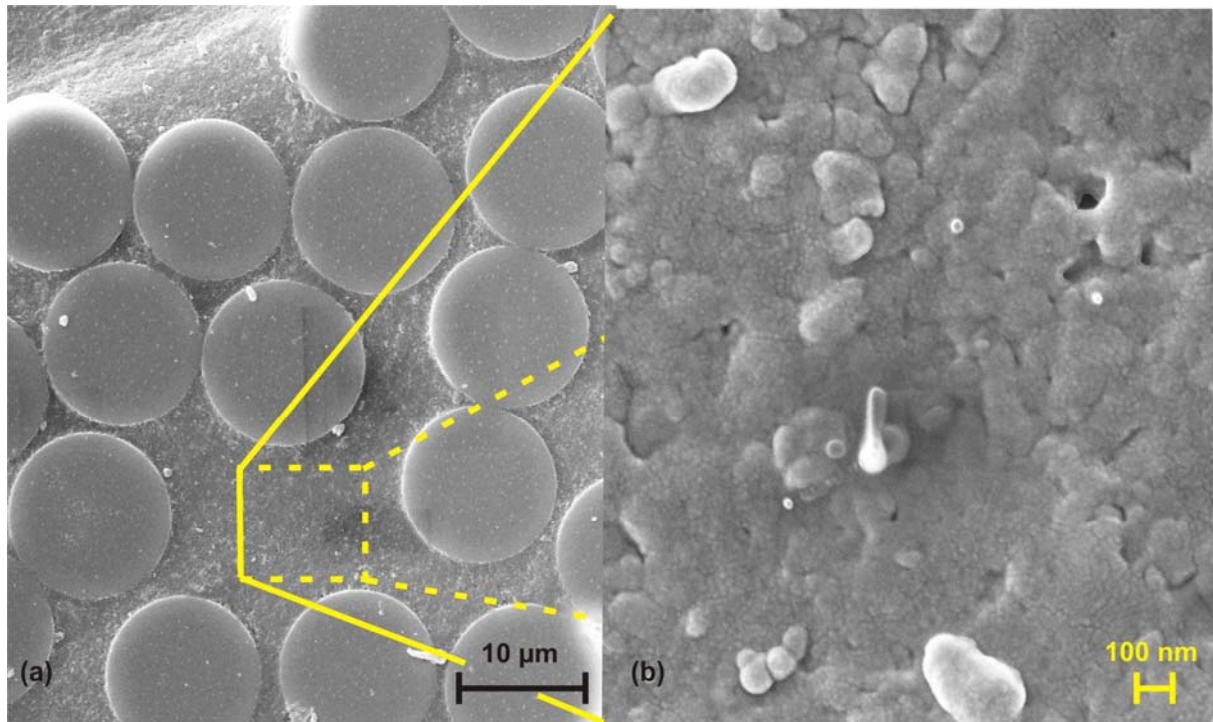


Abb. 25: REM-Aufnahme eines mit  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (AKP50) infiltrierten Nextel™ 720-Gewebes  
a) homogene und vollständige Infiltration der Nextel™ 720-Fasermatte  
b) hohe Gründichte der infiltrierten Matrix

Die Konsolidierung der hergestellten Proben wurde in erster Instanz nach Empfehlung des Faserherstellers [70] durchgeführt. Als maximale Sintertemperatur wurde 1300 °C gewählt. Bei dieser Temperatur weisen die Fasern noch 70 % ihrer Raumtemperaturzugfestigkeit auf. Der Einfluss der Sinterbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften der CMC ist durch Stufenbrände ermittelt worden.

In Abb. 26 ist ein repräsentatives Diagramm für das Bruchverhalten (Kraft/Deformation) von Proben aus Einzelfasermatten dargestellt, die mit  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  infiltriert und bei unterschiedlichen Sinterbedingungen konsolidiert wurden. Bemerkenswert ist die geringe Verformung (Mittendurchbiegung) der Proben, die bei Sintertemperatur (1250 °C und 1300 °C) eine Stunde gehalten wurden. Die Proben, die bei 1300 °C und einer Stunde Haltezeit gesintert wurden, zeigen bereits ein deutliches Sprödbbruchverhalten.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Festigkeit bei den Proben, die mit einer Haltezeit gesintert wurden, geringer ist als bei denjenigen Proben, die ohne Haltezeit behandelt wurden.

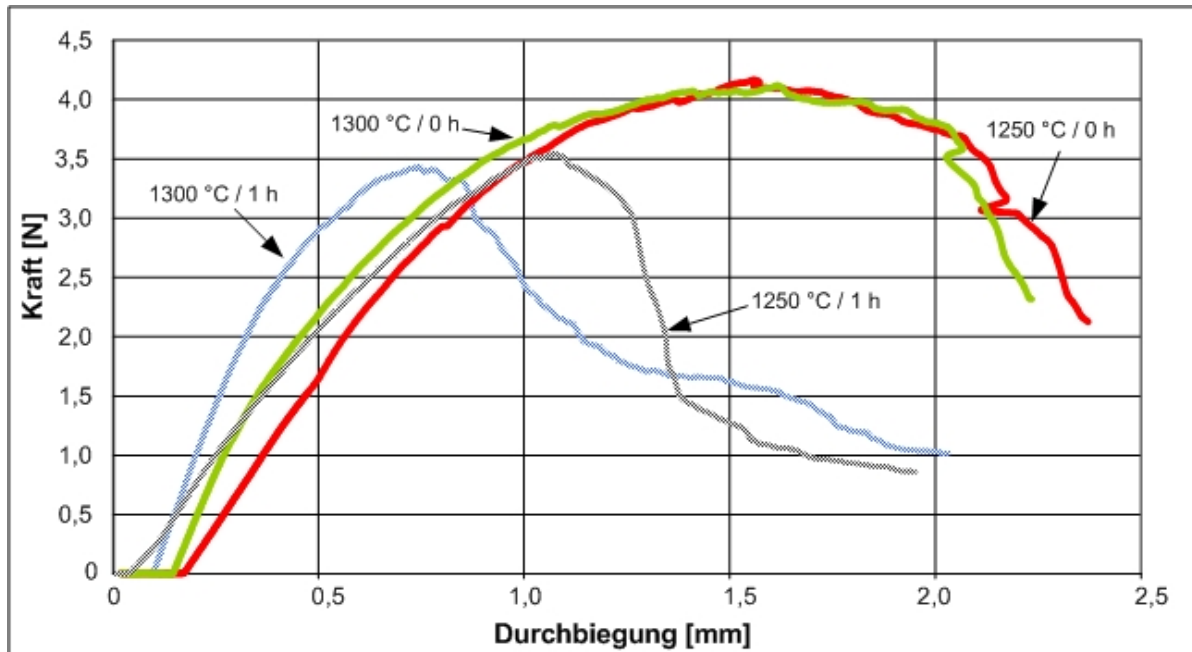


Abb. 26: Typisches Bruchverhalten von Sinterproben bei 3-Punkt-Biegeprüfung  
 Probenabmessungen: 40 mm × 10 mm × 0,5 mm  
 (1 Gewebelage Nextel™ 720 + AKP50). Stützweite bei der Messung: 20 mm

Diese bei unterschiedlichen Temperaturen und Haltezeiten gesinterten Proben wurden ebenfalls mittels REM untersucht.

In Abb. 27 ist das Gefüge eines durch EPI infiltrierten Nextel™ 720-Gewebes mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (AKP50) dargestellt. Im Grünzustand (Abb. 27 a) weist die Matrix eine gute Raumauffüllung mit Partikeln auf. Bei Steigerung der Temperatur während der Sinterung (Abb. 27 b und c) ist eine etwas höhere Porosität zu erkennen. Das Entstehen dieser Restporosität ist auf die Sublimation der 4HBS bei 250 °C [104] und das Versintern der Teilchen zurückzuführen.

Die Porengröße ist aber sehr klein, so dass sie kein Mangel für den Verbundwerkstoff darstellt. Die Poren sind statistisch in der Matrix verteilt und entsprechen in vorteilhafter Weise der Vorstellung von Verbundwerkstoffen mit poröser Matrix [28], wie sie in Abschnitt 3 beschrieben wurden.

Bei einer Sintertemperatur von 1250 °C ohne Haltezeit (Abb. 27 b) zeigt sich keine wesentliche Reaktion zwischen Faser und Matrix. Im Gegensatz dazu scheint eine Temperatur von 1300 °C mit 1 Stunde Haltezeit (Abb. 27 c) bezüglich Faser/Matrix-Grenzflächenreaktionen ziemlich hoch zu sein.

Bei dieser Temperatur kommt es an der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix bereits zu deutlichen Reaktionen zwischen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln und Fasern. Abb. 27 c zeigt, dass die Faser mit der Matrix bereits erheblich versintert ist. Eine scharfe Grenzfläche zwischen Matrix und Faser ist nicht mehr erkennbar. Daraus erklärt sich, dass der fibre-pull-out Effekt bei mechanischer Beanspruchung des Werkstoffes weniger ausgeprägt ist.

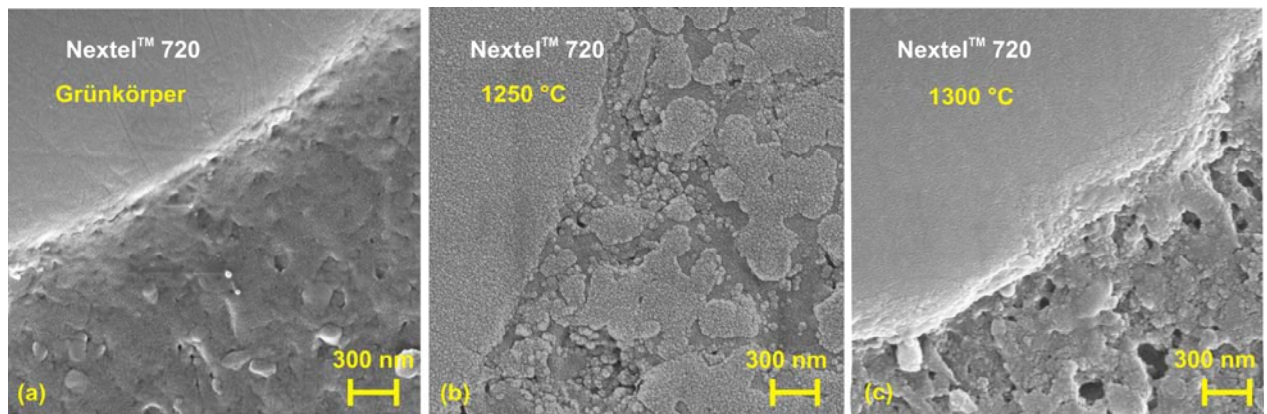


Abb. 27: REM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Faser Nextel™ 720 und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix:

- a) Grünkörper
- b) drucklos bei 1250 °C ohne Haltezeit an Luft gesintert
- c) drucklos bei 1300 °C und 1 Stunde Haltezeit an Luft gesintert

Darüber hinaus ist anzumerken, dass die Haltezeit von 1 Stunde beim Sintern nicht nur die Grenzflächenreaktion zwischen Matrix und Faser verstärkt sondern auch eine Faserschädigung bewirkt. Diese Schädigung wird durch Rekristallisation und durch Kornwachstum in der Faser verursacht. Die Faser verliert an Festigkeit und verhält sich dann spröde und zerbrechlich. Damit verliert auch der Werkstoff die Eigenschaften eines Verbundwerkstoffes und verhält sich dann mehr oder weniger wie ein monolithischer Werkstoff.

Auf Grund dieser Bedingungen und den dargestellten Ergebnissen in Abb. 26 und Abb. 27 wird für die Konsolidierung eines im nächsten Abschnitt näher erläuterten Mehrlagenfaserverbundwerkstoffes eine drucklose Sinterung bei 1300 °C an Luft ohne Haltezeit realisiert.

## **8.2 Mehrlagenfaserverbundwerkstoffe**

### **8.2.1 Werkstoffe des Laminationsverfahrens**

Ein nach dem Laminationsverfahren hergestelltes typisches Laminat ist in Abb. 28 dargestellt. Die Bindung erfolgt, wie in Abschnitt 6.2 erwähnt wurde, nach einem Verzahnungsmechanismus zwischen den Partikeln der durch EPI infiltrierten Matrix und den Partikeln der aufgetragenen Paste. Während des Auftragens der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paste auf die infiltrierte Einzelgewebelage wird eine Berührungsgrenze zwischen beiden Schichten erzeugt. Durch das uniaxiale Warmpressen ( $\vartheta \approx 80\text{ °C}$ ,  $p < 1,2\text{ MPa}$ ) des angefeuchteten gestapelten Zuschnittpaketes wird die Verbindung der Schichten erreicht. Unter diesen Bedingungen erreicht die Paste eine niedrige Viskosität und damit eine relativ hohe Mobilität ihrer Partikel. Es findet dann ein Fließen und Umlagern der Teilchen statt, so dass auch offene Poren und Unebenheiten mit den Partikeln der Paste gefüllt werden können. Die aufgetragenen Partikel werden mit den anderen verzahnt, so dass ein kontinuierlicher Übergang entsteht. Das Bindemittel PVA übernimmt dabei nicht nur die Rolle des Binders, sondern verbessert auch die Verdichtung und Verzahnung des Zuschnittpaketes. Die schematische Darstellung in Abb. 28 a soll diesen Sachverhalt verdeutlichen.



Weiterhin zeigt Abb. 28 b die gute Bindung zwischen den einzelnen Gewebelagen (inter-tow-Bereich) eines Zuschnittpaketes aus drei Gewebelagen. Es zeigen sich aber auch Sinterrisse, die infolge der Schwindung sowohl in der infiltrierten Matrix als auch im Bereich der aufgerakelten Paste entstanden sind.

Durch weitere Optimierung der Infiltrationsbedingungen und der aufgetragenen Pastenmenge kann das Ausmaß der Rissbildung verringert werden.

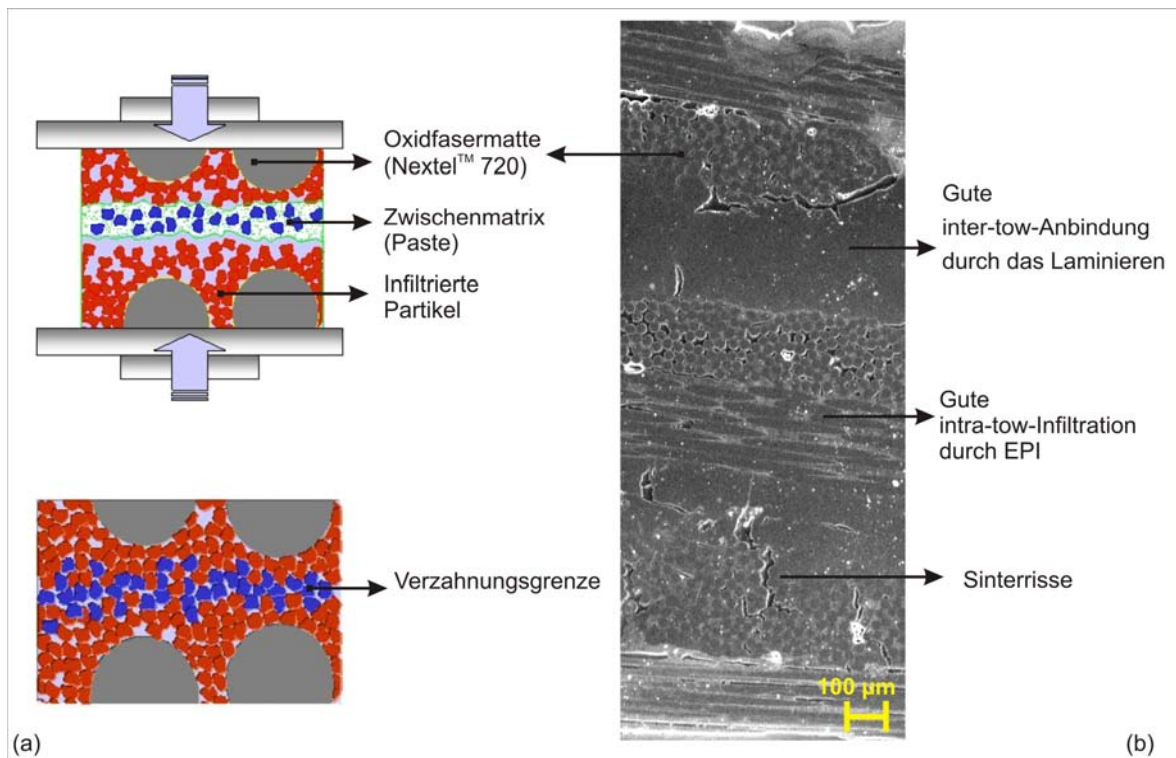


Abb. 28: Wirkung des Laminationsverfahrens

- a) Schematische Darstellung der Verzahnung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln zwischen zwei infiltrierten Einzelfasermatten während der Lamination
- b) REM-Aufnahme einer laminierten gesinterten Probe mit drei Gewebelagen

Eine höhere Auflösung der Verzahnungsgrenze eines gesinterten Laminats ist in Abb. 29 dargestellt. Für diese Darstellung wurde der Verbundwerkstoff gebrochen. Es wurde festgestellt, dass die Partikel eine weitgehend homogene Matrix zwischen den Geweben gebildet haben (Abb. 29 a). Das Versagen solcher Verbundwerkstoffe zeigt einen typischen fibre-pull-out-Effekt bei der Einwirkung mechanischer Kräfte. Aus diesem Effekt resultiert die gute Schadenstoleranz solcher Verbundwerkstoffe, wie im Abschnitt 9.2.2 dargestellt wird.

Die Verzahnungsgrenze zwischen der aufgetragenen Paste und den EPI-Schichten war schwierig definierbar. Dieser Übergang war makroskopisch nicht erkennbar. In der REM-Aufnahme ist ein Übergang ohne Unterbrechungen nachweisbar (Abb. 29 b).

Außerdem konnte mit der REM-Aufnahme (Abb. 29 c) nachgewiesen werden, dass die aufgetragene Paste eine geringere Packungsdichte hat als die durch EPI bedingte Oberflächenschicht der infiltrierten Fasermatte. Auch an diesem Beispiel bestätigt sich, dass durch Elektrophorese eine hohe Gründichte und dann auch Sinterdichte erreicht wird.

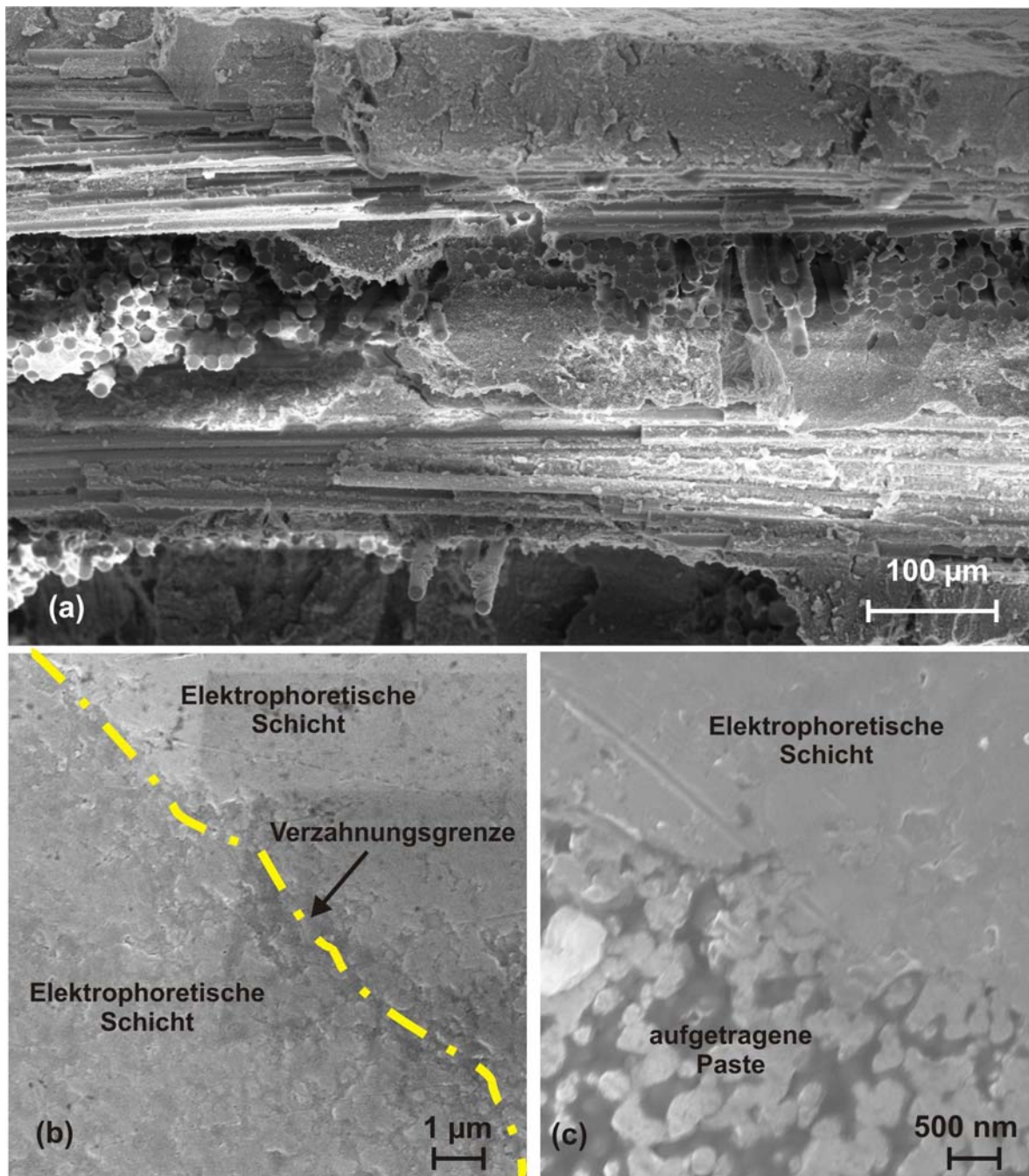


Abb. 29: REM-Aufnahme eines gesinterten Laminats mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> infiltrierten Fasermatten und mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Paste laminiert

a) fibre-pull-out-Verhalten nach dem Bruch des Verbundes (Sinterkörper)

b, c) Interface zwischen den durch EPD abgeschiedenen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln und den durch Lamination aufgetragenen Partikeln

### 8.2.2 Werkstoffe des Mehrlageninfiltrationsverfahrens

Die mit diesem Verfahren hergestellten Verbundwerkstoffe zeigen eine äußerlich sehr homogene Schicht. Die Durchmesser der Proben betragen 110 mm. Sie weisen keine makroskopisch erkennbaren Fehler auf.

Eine mikroskopische Charakterisierung ihres typischen strukturellen Aufbaus zeigt Abb. 30. In Abb. 30 a ist ein Grünkörper dargestellt, der auch in den Bereichen eng aneinander liegender Fasern eine sehr gute Infiltration von Matrixpartikeln aufweist. Hier zeigt sich der große Vorteil der EPI-Technik gegenüber der Schlickertechnik, da Poren und Lücken im Submikrometerbereich vollständig ausgefüllt werden können.

Auch die Bruchstelle der gesinterten Probe (Abb. 30 c) weist die gleichmäßige Verteilung der Matrix zwischen den Fasern auf. Kennzeichnend für das Bruchverhalten ist der fibre-pull-out-Effekt als Folge der schwachen Anbindung der porösen Matrix an die Fasern. Abb. 30 b gewährt einen Einblick in den Sinterzustand der Matrix. Deutlich erkennbar sind die durch die Sinterung entstandenen Korngrenzen, das geringe Kornwachstum (ca. 400 nm) und die sehr kleinen Poren.

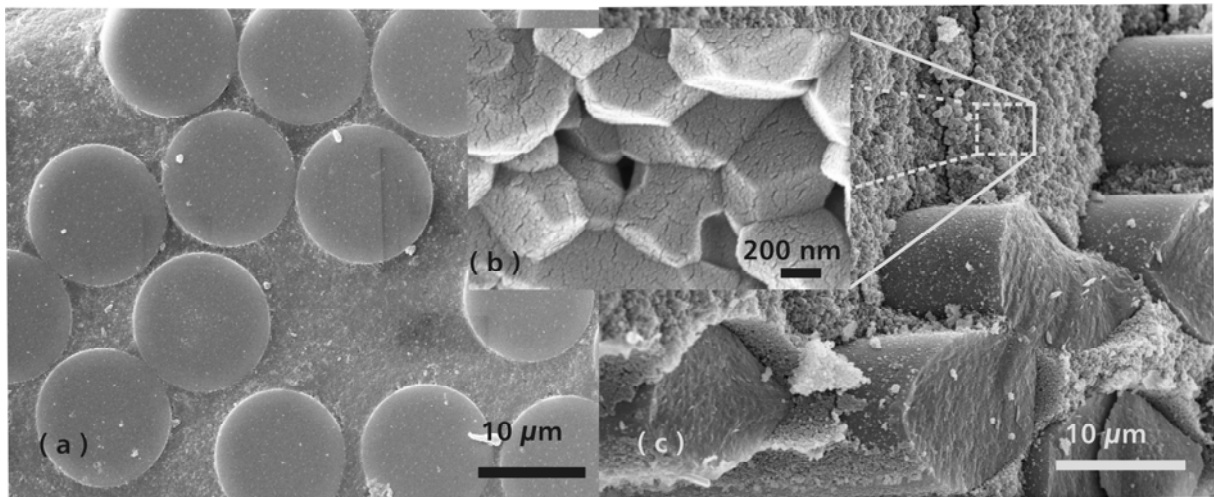


Abb. 30: REM-Aufnahme eines durch EPI mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (AKP50) infiltrierten Nextel™ 720-Fasergewebes (Sinterung bei 1300 °C ohne Haltezeit)

- a) vollständige Infiltration des Fasergewebes (Grünkörper)
- b) versinterte Matrixkörner
- c) pull-out-Verhalten nach dem Bruch des Verbundes (Sinterkörper)

Die Abb. 31 zeigt den Querschnitt eines gleichzeitig infiltrierten Mehrlagenverbundes. Mit der angefertigten EPI-Einrichtung war es möglich, mehrlagige Verbundwerkstoffe mit einer Fläche bis ca. 80 cm<sup>2</sup> herzustellen. Außerdem ist ein dichter und höherer Faseranteil als beim Laminationsverfahren zu erkennen. Die Fasergewebe liegen bei einem Abstand von teilweise unter 50 µm sehr nah aneinander.

Weiterhin führte diese Methode zu einer hohen Infiltrationsqualität. Durch die gleichmäßige und nahezu vollständige intra-tow- und inter-tow-Ausfüllung entstand ein Mehrlagenverbundwerkstoff hoher Qualität. Weiterhin ist mit dieser Technik die Herstellung relativ dicker Proben mit einfacher Geometrie realisierbar, die für mögliche industrielle Anwendungen schnell in wenigen Schritten erzeugt werden können. Mit der Laboranlage konnten im Regelfall sechs, teilweise bis zu sieben Gewebelagen erfolgreich infiltriert werden.



Abb. 31: REM-Aufnahme eines gesinterten Mehrlagenverbundes, hergestellt durch gleichzeitige elektrophoretische Infiltration von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sieben Nextel™ 720-Gewebelagen (Sinterung bei 1300 °C ohne Haltezeit)



Aus verfahrenstechnischer Sicht ist keine Begrenzung der Bauteilgröße erkennbar. Auch bezüglich der Bauteildicke gibt es keine so engen Restriktionen, wie ursprünglich angenommen.

Es wurde nachgewiesen, dass bei einer Vielzahl von Gewebelagen (> sieben) die Infiltration in Stufen erfolgen kann. Bei dieser Verfahrensweise wird das Zuschnittpaket zunächst so lange infiltriert, bis es zur Ausbildung einer Masseschicht auf der obersten Gewebelage kommt. Dann wird die Suspension aus der Zelle abgelassen, die Zelle geöffnet und die abgeschiedene Oberflächenschicht entfernt, wobei das Zuschnittpaket in der Zelle verbleibt. Nach dem Verschließen der Zelle und erneutem Füllen mit Suspension wird die elektrophoretische Infiltration fortgesetzt. Dieser Vorgang kann mit geringem Arbeits- und Zeitaufwand mehrmals wiederholt werden.

### 8.3 Werkstoffe mit anderen Matrices

Bimodale Suspensionen auf Basis von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden mit dem Ziel erprobt, durch Koinfiltration von  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln eine höhere Verdichtung der Matrix im Grünkörper und damit auch im Sinterkörper zu erreichen. Die Sinterbedingungen waren 1300 °C ohne Haltezeit bei allen Proben.

In Abb. 32 ist der Verdichtungsgrad dieser Systeme gezeigt. Eine gute Versinterung mit geringem Kornwachstum wird nach Abb. 32 a durch die hohe Sinteraktivität der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel (AKP50) erreicht, siehe auch Abb. 30 b.

Mit der Zugabe von 10 bis 20 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel mit 13 nm Korngröße) wurde eine homogen verteilte Nanophase in das Aluminiumoxid (AKP50, 100 - 300 nm) eingebaut. Höhere Anteile des Aluminiumoxid-C wurden aufgrund seines schwierigen Dispergierverhaltens nicht weiter untersucht.

Abb. 32 b zeigt den Sinterzustand einer bei 1300 °C ohne Haltezeit gesinterten Probe mit einem Anteil von 10 Masse-%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ . Hiernach beträgt das Kornwachstum des Aluminiumoxid-C bis zu 200 nm während der Sinterung. Positive Auswirkungen auf die Versinterung der Teilchen, die zu einer Festigkeitserhöhung führen könnten, sind aber nicht erkennbar, obwohl, wie in Abb. 33 zu sehen ist, die Infiltration von Matrixteilchen durch die Zugabe von  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nicht negativ beeinflusst wurde.

Die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrices mit zugesetztem ZrO<sub>2</sub>-Pulver (TZ-8Y Partikel mit 40 nm Korngröße) ergaben ebenfalls keine eindeutig nachweisbar höhere Matrixverdichtung (Abb. 32 c). Deutlich zu erkennen sind dennoch die Sinterhalse, über die die einzelnen ZrO<sub>2</sub>-Teilchen miteinander verbunden sind.

Eine höhere Verdichtung durch Steigerung der Sintertemperatur musste auch hier wegen einer dann unvermeidbaren Faserschädigung unterbleiben.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass eine Koinfiltration mit Nanopartikeln gut möglich ist. Eine höhere Verdichtung und Verfestigung der Matrix als bei alleiniger Verwendung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Mit Mullitmatrices (SIRAL 28M) wurden ähnliche Infiltrationsergebnisse sowohl im Grünzustand (s. Abb. 34 a) als auch im Sinterzustand (s. Abb. 34 b) wie bei  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln (Matrices) nachgewiesen. Der auf Zitronensäure und Triethanolamin (Hcit + TEA) basierende Dispergator führte, wie in Abschnitt 4.3.5 beschrieben, zu einer negativen Ladung auf den Partikeln (kalziniertes SIRAL 28M) und den Fasern (Nextel™ 720), was eine anodische Infiltration zur Folge hatte. Mit dem Mullitprecursor konnten bis zu drei Gewebelagen in guter Qualität simultan infiltriert werden.

Die gesinterten Proben wiesen allerdings eine um ca. 30 % geringere Festigkeit gegenüber den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben auf. Die Ursache hierfür ist in der vergleichsweise geringeren Reaktivität des Mullitprecursors gegenüber  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) zu sehen.

Aus diesen Gründen sind diese Wege nicht weiter verfolgt worden. Eine nähere Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften wurde nur für Verbundwerkstoffe vorgenommen, die mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln (AKP50) infiltriert wurden.

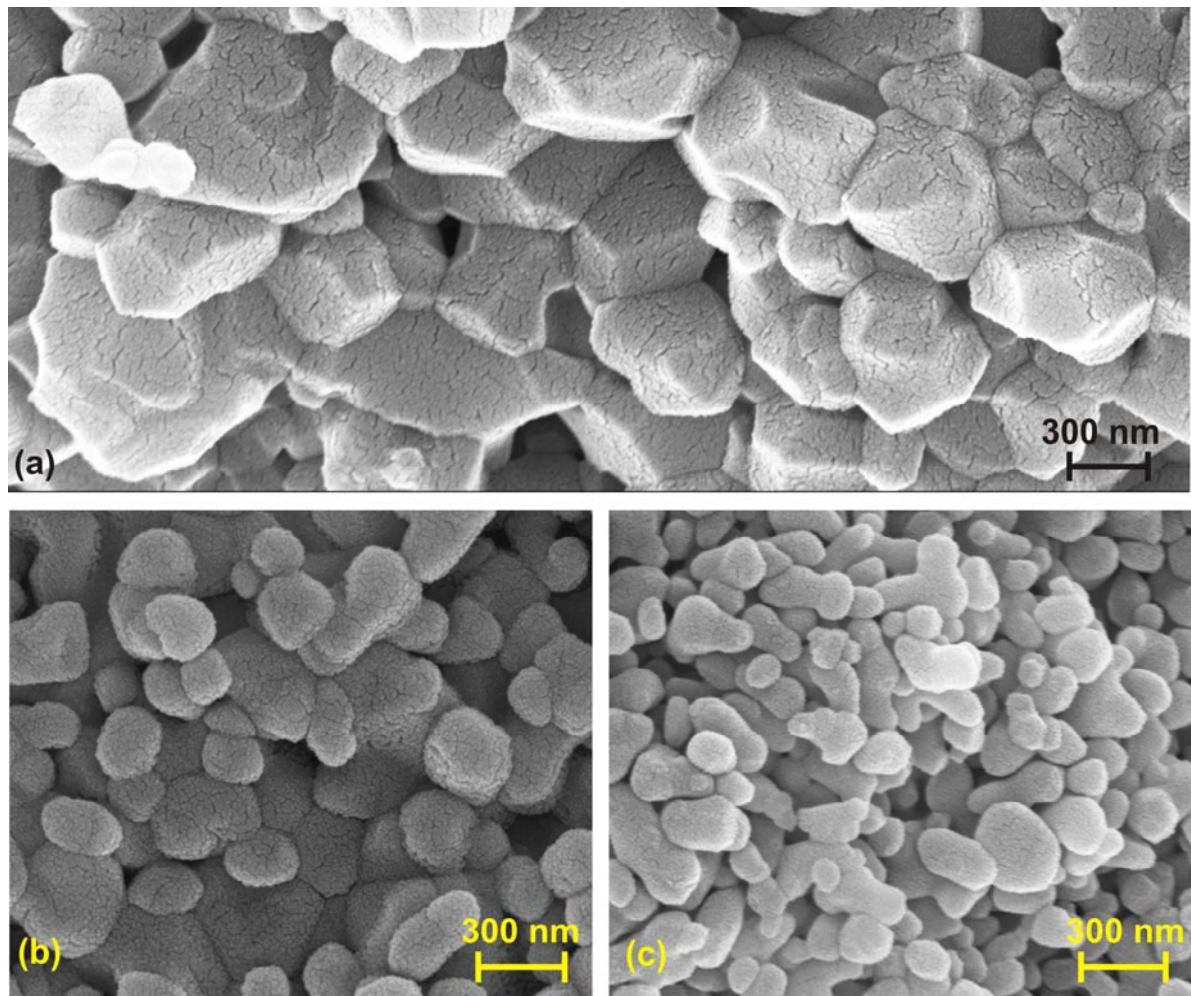


Abb. 32: REM-Aufnahmen abgeschiedener Partikel, gesintert bei 1300 °C an Luft ohne Haltezeit

a) 100 Masse-% AKP50

b) 90 Masse-% AKP50 + 10 Masse-% Aluminiumoxid-C

c) 80 Masse-% AKP50 + 20 Masse-% TZ-8Y



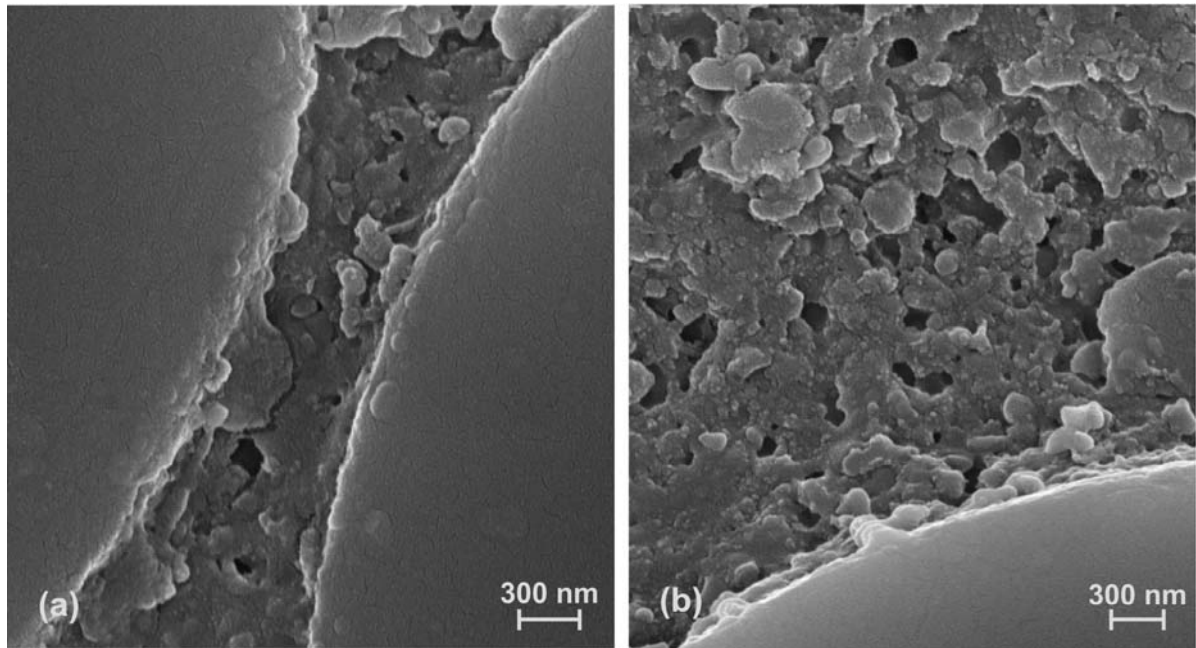


Abb. 33: REM-Aufnahme einer Probe aus 80 Masse-% AKP50 + 20 Masse-% Aluminiumoxid-C, gesintert bei 1300 °C an Luft ohne Haltezeit  
 a) gute intra-tow-Infiltration bei eng aneinander liegenden Fasern  
 b) Korngrenze zwischen Matrix und Faser

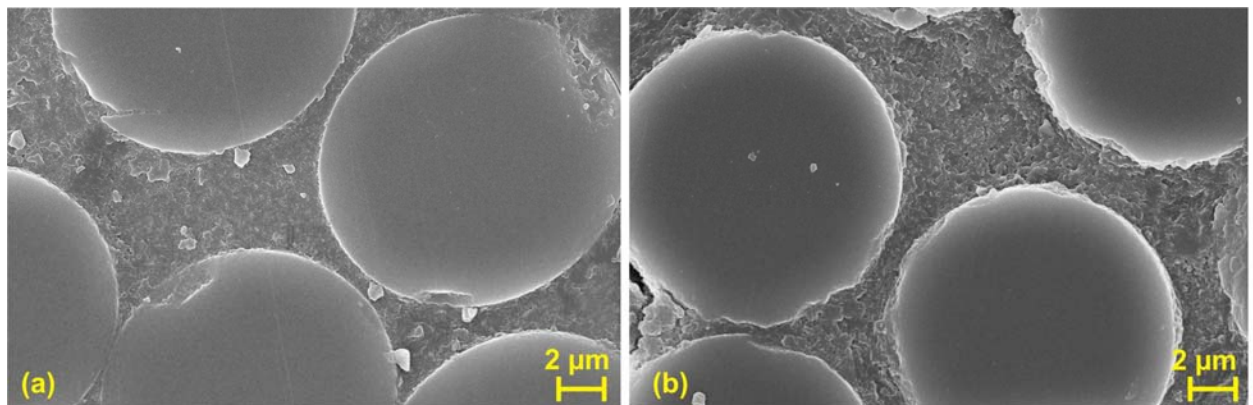


Abb. 34: REM-Aufnahme eines durch EPI infiltrierten Nextel™ 720-Fasergewebe mit kalzinierten SIRAL-Partikeln  
 a) homogene Infiltration des Fasergewebes (Grünkörper)  
 b) bei 1250 °C an Luft ohne Haltezeit gesinterte Probe (Mullit)

## 9 Wichtige Merkmale der hergestellten Verbundwerkstoffe

### 9.1 Rohdichte, Porosität und Faseranteil

Die Ermittlung der offenen Porosität und der Rohdichte für die mit Endlosfaserverstärkung hergestellten keramischen Verbundwerkstoffe wurde durch Flüssigkeitsverdrängung nach dem in der DIN EN 1389 genormten Verfahren (Verfahren B) realisiert. In Abschnitt 8 wurde mit den dargestellten REM-Untersuchungen festgestellt, dass die Matrices Poren im Submikrometerbereich aufweisen (s. Abb. 30 und Abb. 32). Dadurch wird die Bedingung dieses Messverfahrens erfüllt, nach der der Verbundwerkstoff eine mittlere Porengröße von kleiner als 200  $\mu\text{m}$  haben muss [105].

Die Rohdichte ( $\rho_R$ ) bzw. die offene Porosität des Verbundwerkstoffes ( $P_m$ ) ist nach folgenden Gleichungen zu berechnen:

$$\rho_R = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_F \quad \text{Gl. (15)}$$

$$P_V = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad \text{Gl. (16)}$$

$\rho_R$	:	Rohdichte des Verbundwerkstoffes [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$P_V$	:	offene Porosität des Verbundwerkstoffes [%]
$m_1$	:	Masse der trockenen Probe [g]
$m_2$	:	scheinbare Masse der eingetauchten Probe [g]
$m_3$	:	Masse der imprägnierten Probe [g]
$\rho_L$	::	Dichte der Immersionsflüssigkeit [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ], ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9978 \text{ g}/\text{cm}^3$ , $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Ein genauer Einfluss der Porosität auf die Festigkeit der untersuchten Verbundwerkstoffe konnte nicht ermittelt werden. Literaturangaben empfehlen eine Matrixporosität von ca. 30 %, weil diese eine Bruchablenkung bei Verbundwerkstoffen mit poröser Matrix unterstützen kann [43, 106, 107]. Es ist weiterhin anzumerken, dass eine dichtere Matrix eine höhere Festigkeit als eine poröse Matrix besitzt. Die Herstellung einer voll verdichteten keramischen Matrix in Verbundwerkstoffen mit Oxidfasergeweben ist aber aufgrund der Sintertemperaturbegrenzung ein wahrscheinlich unerreichbares Ziel.

Aus diesem Grund besteht nun der Kompromiss, eine höchst mögliche Verdichtung der Matrix zu erreichen, um zu besser beanspruchbaren Verbundwerkstoffen zu kommen. Aktuelle Herstellungstechniken weisen Matrixporositäten für oxidische Verbundwerkstoffe im Bereich zwischen 35 % und 50 % aus [2, 5, 36].

Die Porosität ( $P_V$ ) bei den nach dem Mehrlageninfiltrationsverfahren hergestellten Verbundwerkstoffen lag bei 30 %, die Rohdichte ( $\rho_R$ ) bei 2,5 g/cm<sup>3</sup>.

Die Laminiertechnik führte aufgrund der schwer kontrollierbaren Schichtdicke der aufgetragenen Paste zu Werkstoffen mit niedrigerer Rohdichte und geringerem Faseranteil im Vergleich zur Mehrlageninfiltration. Darüber hinaus sind bei der Messung dieser Eigenschaften größere Abweichungen ermittelt worden, die ursächlich auf das Handling beim Laminieren zurückzuführen sind. Weiterhin war die Möglichkeit zur Erzeugung einer hohen Packungsdichte und demzufolge einer hohen Rohdichte durch die Laminiertechnik eingeschränkt, da die durch diese Methode aufgetragene Paste eine eindeutig höhere Porosität im Vergleich zu der durch EPI erzeugten Matrix aufweist (s. Abb. 29 c)

Der Faseranteil des Verbundwerkstoffes wurde über das Gewicht der hergestellten Faserverbundwerkstoffe ermittelt. Dafür wurde angenommen, dass die Fasergewebe keine Veränderung ihrer Masse während der Sinterung erfahren. Es wurde zunächst die Masse des im Verbundwerkstoff einzubindenden Fasergewebes ( $M_F$ ) vor der Infiltration gewogen. Nach der Infiltration und Sinterung wurde die Gesamtmasse ( $M_G$ ) bestimmt und beide Werte verglichen. Der Faseranteil des Verbundwerkstoffes wurde dann entsprechend der Gl. (17) ermittelt:

$$f = \frac{M_F}{M_G} \times 100 \quad \text{Gl. (17)}$$

$f$  : Faseranteil des Verbundwerkstoffes [Masse-%]

$M_F$  : Masse des im Verbundwerkstoff eingebundenen Fasergewebes [g]

$M_G$  : Gesamtmasse des hergestellten Verbundwerkstoffes nach der Sinterung [g]

In Tabelle 10 ist ein Überblick der Faseranteile für die in dieser Arbeit durch EPI erzeugten faserverstärkten Verbundwerkstoffe dargestellt.

Tabelle 10: Überblick der Faseranteile der hergestellten Verbundwerkstoffe aus Nextel™ 720 und AKP50

	<b>Matrix</b>	<b>Faseranteil f [Masse-%]</b>
1 Gewebelage	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	38 % $\pm$ 1 %
3 Gewebelagen (Lamination)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	35 % $\pm$ 3 %
3 Gewebelagen (Mehrlageninfiltration)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	43 % $\pm$ 1 %
5 Gewebelagen (Mehrlageninfiltration)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	45 % $\pm$ 1 %
6 Gewebelagen (Mehrlageninfiltration)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	45 % $\pm$ 1 %
7 Gewebelagen (Mehrlageninfiltration)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	46 % $\pm$ 1 %

Mit dem Mehrlageninfiltrationsverfahren wurde eine Erhöhung des Faseranteiles im Vergleich mit der Laminiertechnik um ca. 10 % erreicht.

Werkstoffe des Mehrlageninfiltrationsverfahrens zeigen gut reproduzierbare Eigenschaften. Ein Faseranteil von ca. 45 % wurde mit fünf Gewebelagen erreicht. Die Infiltrationen mit einer noch höheren Gewebelagenanzahl ergaben dickere Proben, zeigten aber kaum Änderungen bezüglich des Faseranteils im Werkstoff.

## 9.2 Mechanische Eigenschaften der Komposite

### 9.2.1 Messverfahren

Die mechanische Charakterisierung der hergestellten Faserverbundwerkstoffe erfolgte in Biegeversuchen. Zuerst wurden 3-Punkt-Biegeversuche an einer Zwick/Roell Z010 Prüfmaschine durchgeführt. Dafür wurden die Proben mit den Abmessungen  $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2,5 \text{ mm}$  bei einer Stützweite von 40 mm geprüft. Die aufgebrachte Kraft wurde mit einer Messdose bis 10 kN erfasst. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 1 mm/min.

Für die weitere Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von mehrlagigen Verbundwerkstoffen wurden Proben durch 4-Punkt-Biegeversuche an einer Zwick Z50 getestet. Diese Versuche wurden am Institute für Physics of Materials in Brno<sup>1)</sup> realisiert. Dafür konnten nur Proben mit einer Dicke  $\geq 2,5 \text{ mm}$  verwendet werden. Die Proben wurden in den Abmessungen Länge 50 mm, Breite 4,5 mm im Trockenzustand geschnitten. Die Prüfanlage war auf eine innere Stützweite von 20 mm und auf eine äußere Stützweite von 40 mm eingestellt. Dieses Prüfgerät ist mit einem Ofen ausgerüstet. Damit war es möglich, 4-Punkt-Biegemessungen bei Raumtemperatur und bei 1200 °C zu realisieren. Die Temperatur wurde mit zwei unabhängigen Verfahren erfasst. Durch die Regelung des Ofens wurde die Temperatur in drei Bereichen gemessen. Durch ein zusätzliches Thermoelement konnte die Temperatur direkt an der Oberfläche der Probe ermittelt werden.

Die Aufheizgeschwindigkeit lag im Intervall von 8 bis 10 °C/min. Die Haltezeit der Prüftemperatur vor Messbeginn war 15 Minuten. Die aufgebrachte Kraft wurde mit einer Messdose bis 1 kN erfasst. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,1 mm/min.

---

<sup>1)</sup> Dr Ivo Dlouhy  
Institute for Physics of Materials  
Academy of Sciences of the Czech Republic Zizkova 22  
61662 Brno  
Czech Republic

### 9.2.2 Proben des Laminationsverfahrens

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der nach dem Laminationsverfahren hergestellten Proben erfolgte nur mit der 3-Punktbiegeprüfung. Es wurden nur Werkstoffe geprüft, die aus drei infiltrierten Gewebelagen (mit  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln) und anschließender Lamination mit einer Paste (PVA- Binder und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel) hergestellt wurden.

In Abb. 35 a ist die erreichte Biegefestigkeit von vier typischen und gleich hergestellten Proben sowie der dazu gehörige Faseranteil dargestellt. Die Festigkeitswerte lagen zwischen 20 MPa und 65 MPa bei einem Faseranteil zwischen 30 % und 38 %. Es wurde erwartet, dass die Proben, die den größten Faseranteil besitzen, auch die größte Festigkeit aufweisen bzw. die Proben mit dem niedrigsten Faseranteil auch die geringste Festigkeit erreichen. Das konnte mit den durchgeführten Messungen (s. Abb. 35 a) nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die erheblichen Abweichungen in den Festigkeitswerten sind auf die noch nicht ausgereifte Technologie bei der Herstellung der Proben zurückzuführen.

Für das Erreichen reproduzierbarer Eigenschaften sind zahlreiche Einflussfaktoren konstant zu halten, bspw.:

- die Schichtdicke der eingebrachten Paste (Abb. 18)
- die Porosität der Paste (Abb. 29)
- das Handling beim Laminieren
- der Abstand zwischen den einzelnen Gewebelagen
- die Vermeidung einer Faserschädigung bei der Anwendung des uniaxialen Warmpressens.

Alle diese Faktoren haben einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffes. Aus diesen Gründen wäre eine Optimierung des Verfahrens wünschenswert.

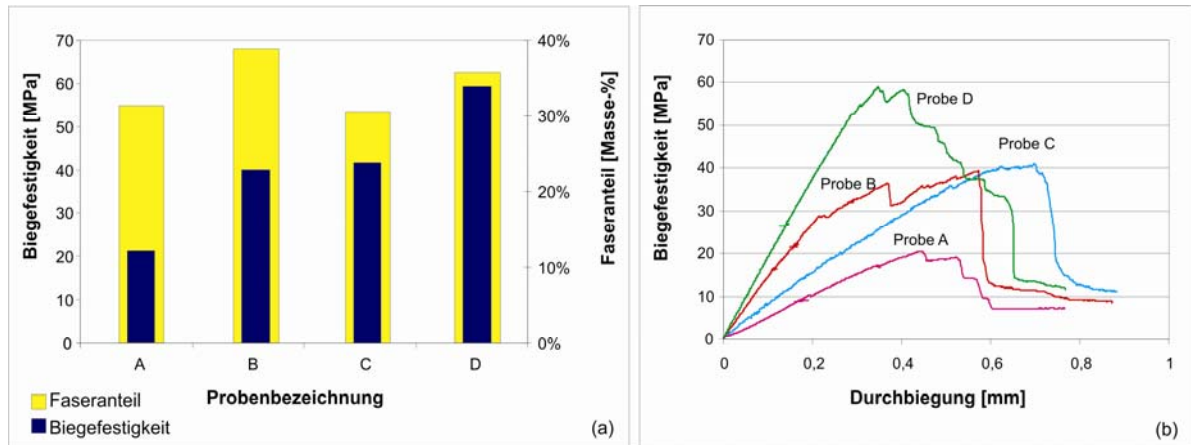


Abb. 35: 3-Punkt-Biegeversuche mit 3-lagigen Kompositen

(Probengeometrie  $L \times B \times D$ : 50 mm  $\times$  10 mm  $\times$  1,5 mm, Stützweite: 40 mm)

a) 3-Punkt-Biegefestigkeit und Faseranteil für unterschiedliche Lamine

b) 3-Punkt-Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Durchbiegung

In Abb. 35 b sind die entsprechenden Festigkeitsverläufe dargestellt, aus denen ein typisches schadenstolerantes Versagen der Faserverbundwerkstoffe zu erkennen ist. Obwohl die maximal erreichten Biegefestigkeitswerte sehr unterschiedlich und nicht besonders hoch sind, liegen die Verformungsgrade der Proben (Durchbiegung) mit 0,4 bis 0,7 mm recht günstig.

### 9.2.3 Proben des Mehrlageninfiltrationsverfahrens

Für diese Messungen wurden Proben mit sechs simultan infiltrierten Gewebelagen Nextel™ 720 und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AKP50) als Matrix hergestellt. Abb. 36 zeigt das typische Bruchverhalten bei der Dreipunktbiegeprüfung. Der schraffierte Bereich kennzeichnet die Schwankungsbreite für die aus einer Sintercharge stammenden Proben. Die Messwerte wurden an Proben mit einem durchschnittlichen Faseranteil von 45 % und mit Abmessungen 50 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2,5 mm bei einer Stützweite von 40 mm ermittelt. Die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften ergab für diese Verbundwerkstoffe eine Biegefestigkeit von 120 MPa als Höchstwert.

Kennzeichnend für alle Proben ist der nichtlineare Anstieg der Festigkeitskurven und das durch fibre-pull-out-Effekte (Abb. 36 b) verursachte Bruchverhalten. Der Bruchverlauf zeigt nicht das für monolithische Keramiken typische Spröbruchverhalten, sondern ein quasi-duktiles Bruchverhalten.

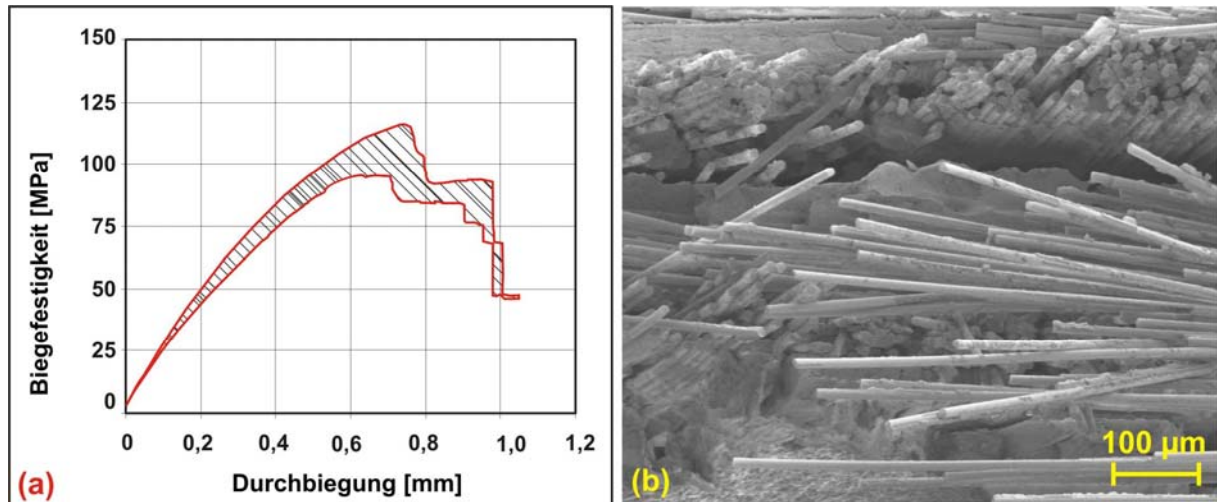


Abb. 36: 3-Punkt-Biegeversuche für simultan infiltrierte Proben

- a) Festigkeitsverlauf und Schwankungsbreite bei 3-Punkt-Biegeprüfung von gesinterten Verbundwerkstoffen (6-Lagen Nextel™ 720/AKP50, Probengeometrie  $L \times B \times D$ : 50 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2,5 mm, Stützweite: 40 mm)
- b) fibre-pull-out-Effekt an der Bruchfläche des Verbundwerkstoffes

Des Weiteren wurde bei der Beanspruchung der hergestellten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe mit einer äußeren Kraft (3-Punkt-Biegung) beobachtet, dass bei der Rissausbreitung eine Aufspaltung des Risses und eine Rissablenkung in der Matrix des Werkstoffes erfolgen (Abb. 37 a). Dieser Effekt beruht auf der schwachen Anbindung zwischen Faser und Matrix bei den hergestellten Werkstoffen. Ein Grund für die schwache Haftung von Faser/Matrix ist die unterschiedliche Sinteraktivität zwischen den Matrixteilchen einerseits sowie zwischen den Matrixteilchen und den Fasern andererseits. Daraus folgt, dass die hochreaktiven Submikropartikel zuerst untereinander reagieren, bevor ausgeprägte Diffusionsprozesse zwischen den Fasern und Teilchen stattfinden.



Die Festlegung der Sinterbedingungen entsprechend der Herstellerempfehlung für die Fasern (kurzzeitig bis 1300 °C) begrenzt das Ausmaß der Versinterung. Das Sintern bei 1300 °C ohne Haltezeit ermöglicht nur eine schwache Reaktion zwischen Faser und Matrix, wie in Abb. 37 a zu erkennen ist.

Weiterhin fördert diese schwache Anhaftung das Auftreten des gewünschten fibre-pull-out-Effektes mit der Folge eines quasiduktilen Bruchverhaltens, wie die Bruchfläche der getesteten Probe in Abb. 37 b zeigt.

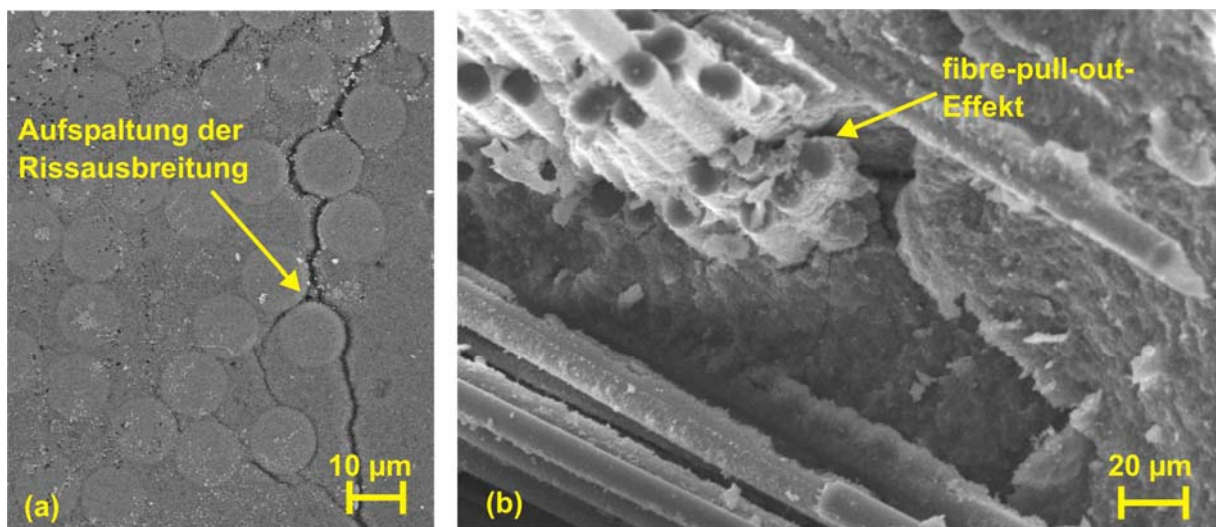


Abb. 37: REM-Aufnahme einer Bruchfläche des gesinterten Verbundwerkstoffes (1300 °C, ohne Haltezeit, an Luft)

- a) Rissablenkung und Rissverzweigung in der Matrix
- b) fibre-pull-out-Effekt

Die Abb. 38 a zeigt die Festigkeitsverläufe für 4-Punkt-Biegeversuche bei Raumtemperatur. Der geprüfte Werkstoff besteht aus einer Matrix aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und sechs Nextel™ 720-Gewebelagen. Die maximale gemessene Biegefestigkeit ergab sich mit 90 MPa bei einer Durchbiegung von ca. 1 mm. Auch diese Messungen weisen ein gegenüber monolithischen Keramiken quasiduktilen Verhalten aus. Es bestätigt sich, dass die hergestellten Werkstoffe ein schadenstolerantes Versagen besitzen.

Der Festigkeitsverlauf einer 4-Punktbiegeprüfung bei 1200 °C an Luft ist im Vergleich zu den Ergebnissen bei Raumtemperatur in Abb. 38 b dargestellt. Bei dieser Darstellung ist zu erkennen, dass ein markanteres pseudoplastisches Verhalten des Verbundwerkstoffes mit der Steigerung der Temperatur erreicht wurde. Im Vergleich zu den Messungen bei Raumtemperatur ergab sich eine so große Durchbiegung, dass die Messung bei 4 mm abgebrochen werden musste. Dieser Wert ergab sich auf Grund messtechnischer Grenzen. Der Verbundwerkstoff hat bei 1200 °C immer noch eine Biegefestigkeit von ca. 85 MPa, das heißt die Festigkeit ist bei 1200 °C auf nur 94 % des ursprünglichen Wertes bei Raumtemperatur zurückgegangen.

Aus dem Bruchverhalten bei 1200 °C lässt sich schließen, dass der Werkstoff auf jeden Fall kurzzeitig bei dieser Temperatur angewendet werden kann. Die Langzeitstabilität des Werkstoffes wird eine Frage der Faserstabilität sein.

Abb. 39 a zeigt die makroskopische Durchbiegung der getesteten Probe nach der Prüfung bei 1200 °C. Trotz der starken Verbiegung und der auftretenden Risse (Abb. 39 b) ist es nicht zu einer vollständigen Zerstörung der Probe gekommen.

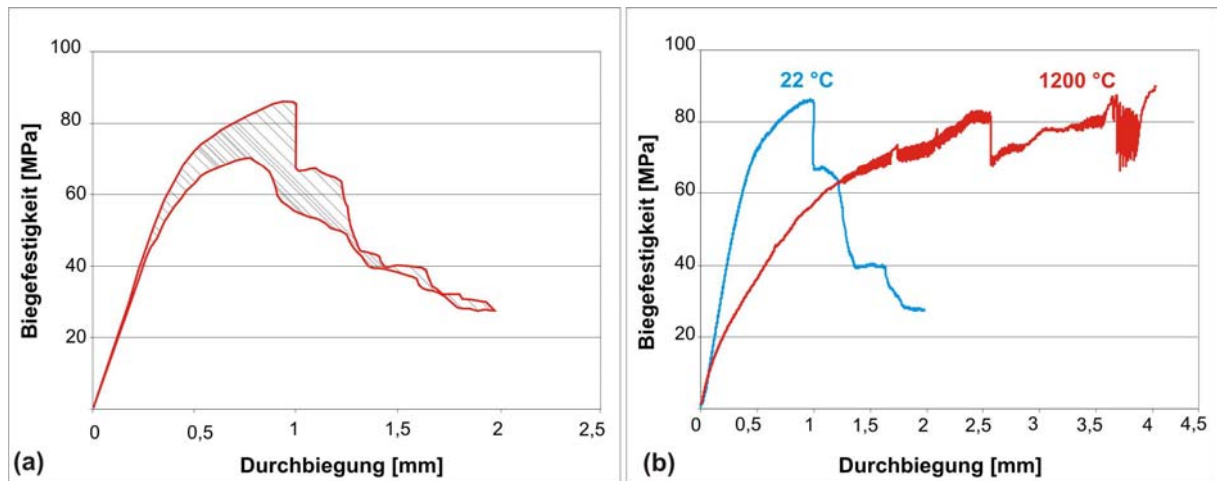


Abb. 38: 4-Punkt-Biegeversuche von Verbundwerkstoffen (6-Lagen Nextel™ 720 / AKP50, Geometrie der Proben: 50 mm × 4,5 mm × 2,5 mm, äußere Stützweite 40 mm, innere Stützweite 20 mm)

a) Festigkeitsverlauf und Schwankungsbreite der Festigkeitswerte von gesinterten Proben

b) Festigkeitsverlauf eines Verbundwerkstoffes bei Raumtemperatur und bei 1200 °C.

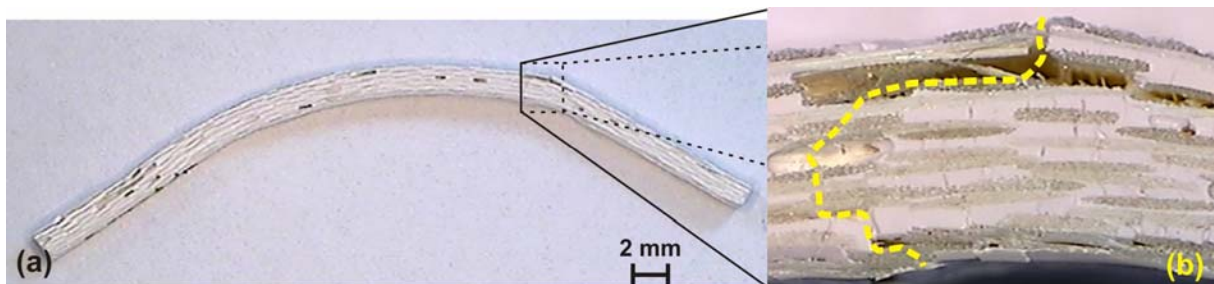


Abb. 39: Prüfkörper nach einem 4-Punkt-Biegeversuch bei 1200 °C (AKP50 / Nextel™ 720; 6 Gewebelagen)

a) makroskopische Verbiegung des Verbundwerkstoffes

b) Detail der Prüfkörperschädigung

## 10 Zusammenfassung

Die Herstellung von langfaserverstärkten Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen erfolgte durch elektrophoretische Infiltration von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Submikroteilchen sowie eines Mullitprecursors in Nextel™ 720-Gewebe.

Für die Erklärung des elektrophoretischen Infiltrationsprozesses wurde eine Arbeitshypothese präsentiert. Diese geht davon aus, dass für eine erfolgreiche Infiltration oxidischer Gewebe die Partikel der Suspension und das in der Suspension fixierte Fasergewebe eine hohe gleichnamige Oberflächenladung ausbilden müssen. Die Arbeitshypothese stützt sich auf die DLVO-Theorie und erklärt den Infiltrationsvorgang mit der Wechselwirkung von elektrostatischen und Van-der-Waals-Kräften. Eine hohe gleichnamige Oberflächenladung der festen Bestandteile erwies sich für die Stabilität der Suspension, die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen, die Eindringtiefe der Teilchen in das Gewebe und die Gründichte der abgeschiedenen Matrix als unbedingt notwendig.

Die besten Infiltrationsergebnisse wurden mit Suspensionen erzielt, die aus  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln (AKP50), einem ethanolischen Dispergiermittel und 4 HBS als Dispergator bestanden. Durch Messung der ESA-Signale für Partikel und Fasern konnte die hohe Oberflächenladung nachgewiesen werden. REM-Aufnahmen an infiltrierten Gewebelagen (Nextel™ 720 / AKP50) bestätigten die Richtigkeit der Arbeitshypothese. Eine hohe Raumausfüllung mit Matrix und eine gleichmäßige Partikelverteilung wurden nur dann erzielt, wenn Partikel und Fasern eine hohe Oberflächenladung und eine gleiche Polarität hatten.

Die Infiltrationsversuche wurden zunächst mit einer Gewebelage begonnen. Mit den Grünkörpern dieser Serie erfolgte auch die Ermittlung der Sinterparameter. Als Höchsttemperatur für eine Sinterung ohne Haltezeit wurden 1300°C ermittelt.

Ein Schwerpunkt der Arbeit war die Entwicklung von Mehrlagenverbundstrukturen. Hierfür wurden zwei Verfahren entwickelt und erprobt,

- das Laminationsverfahren und
- das Mehrlageninfiltrationsverfahren.

Das Laminationsverfahren nutzt die Infiltration von Einzelgewebelagen. Mit Hilfe einer  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Paste werden diese als Zuschnittpaket gefügt, durch Warmpressen verdichtet und danach gesintert.

Für das Mehrlageninfiltrationsverfahren wurde eine spezielle Vorrichtung konstruiert und gebaut, die eine gleichzeitige Infiltration mehrerer gestapelter Fasermatten ermöglicht. Nach beiden Verfahren wurden Verbundwerkstoffe hergestellt und ihre Eigenschaften ermittelt.

Werkstoffe mit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix, die nach dem Laminationsverfahren hergestellt wurden, zeigten eine gute Bindung zwischen den einzelnen Gewebelagen. Die gemessenen Festigkeitswerte und Rohdichten der Verbundwerkstoffe ergaben aber erhebliche Abweichungen, die ursächlich auf die noch nicht ausgereifte Technologie zurückzuführen waren.

Die Werkstoffe des Mehrlageninfiltrationsverfahrens mit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix zeigten im Gegensatz dazu eine reproduzierbare Herstellung aller Proben. Mit der entwickelten EPI-Apparatur wurden Verbundstrukturen mit einem Durchmesser von 110 mm hergestellt. Ein 6-lagiger Verbundwerkstoff besitzt typischerweise einen Faseranteil von 45 Masse-%. Die Gesamtporosität liegt in der Größenordnung von 30 %. REM-Aufnahmen weisen eine gleichmäßige Matrixverteilung zwischen den Fasern sowie gleichmäßig verteilte Poren mit einem Durchmesser von  $< 500$  nm aus. Festigkeitsuntersuchungen ergaben für diese Werkstoffe eine 3-Punkt-Biegefestigkeit von ca. 110 MPa. Das Bruchverhalten zeigt bei Raumtemperatur und bei 1200 °C das typische, durch fibre-pull-out-Effekte verursachte, pseudoplastische Bruchverhalten für CMC. Bei einer Prüftemperatur von 1200 °C ist dieses besonders stark ausgeprägt.

Die mit dem Mullitprecursor (SIRAL 28M) infiltrierten Fasergewebe erzielten eine gute Infiltration bis zu drei Gewebelagen, ergaben aber eine um ca. 30 % geringere Festigkeit gegenüber den mit AKP50 infiltrierten Proben.

Aus verfahrenstechnischer Sicht hat sich gezeigt, dass die elektrophoretische Infiltration von oxidischen Fasergeweben eine deutlich bessere intra-tow- und inter-tow-Ausfüllung mit Matrixpartikeln ermöglicht als die bekannten Tauch- oder Begießverfahren (Schlickertechnik). Das wird insbesondere beim Mehrlageninfiltrationsverfahren deutlich, welches eine hohe Infiltrationsqualität bei mehrlagigen Faservorformen ermöglicht.

## 11 Ausblick

Mit dem Mehrlageninfiltrationsverfahren konnten Bauteile hergestellt werden, die im Wesentlichen planar sind. Aber auch kompliziertere Bauteile können durch entsprechende Faservorformen oder durch Umformen der frisch infiltrierten Fasergewebe hergestellt werden. Eine Begrenzung der Bauteilgröße durch das Verfahren ist nicht erkennbar. Auch bezüglich der Bauteildicke gibt es keine so strengen Restriktionen, wie ursprünglich zu erwarten war. Es wurde nachgewiesen, dass bei einer Vielzahl von Gewebelagen die Infiltration in Stufen erfolgen kann.

In Bezug auf die Durchführbarkeit des Prozesses hat sich gezeigt, dass die elektrophoretische Infiltration ein unkompliziertes und energetisch günstiges Verfahren für die Herstellung von Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffen ist. Die Verwendung von Ethanol als Dispergiermedium und damit verbundene Bedenken bezüglich des Arbeitsschutzes relativieren sich dahingehend, dass die Abscheidung bei diesem Verfahren in einem weitgehend geschlossenen System erfolgt.

Die mit der elektrophoretischen Infiltration erzielten Ergebnisse sind insgesamt gesehen positiv. Wünschenswert wäre eine noch höhere Festigkeit der Komposite. Ansatzpunkte für eine Verbesserung der Festigkeit werden in zwei Richtungen gesehen, zum einen über eine höhere Verdichtung im Grünkörper und zum anderen über eine Erhöhung der Sintertemperatur.

Eine höhere Gründichte lässt sich durch eine Nachverdichtung des infiltrierten Zuschnittpaketes sofort nach der Entnahme aus der EPI-Zelle (im nassen Zustand) erreichen, bspw. durch Anwendung des Vakuumsackverfahrens. Zu dieser Problematik sind weitere Arbeiten vorgesehen.

Eine Erhöhung der Sintertemperatur setzt eine Weiterentwicklung der Fasern durch den Hersteller voraus. Die bei den Untersuchungen verwendeten Nextel™ 720-Fasern können langfristig bis 1100 °C und kurzzeitig bis 1300 °C eingesetzt werden. Bei Überschreitung dieser Grenzwerte setzt eine Faserschädigung durch Versprödung ein, die die Verbundwerkstoffe unbrauchbar macht.

Mit der Bereitstellung von Fasern höherer thermischer Stabilität sind auch die erzielten Ergebnisse mit dem Mullitprecursor SIRAL 28M neu zu überdenken. Als ein Problem erwies sich die zu geringe Reaktivität des verwendeten Mullitprecursors bei < 1300 °C.

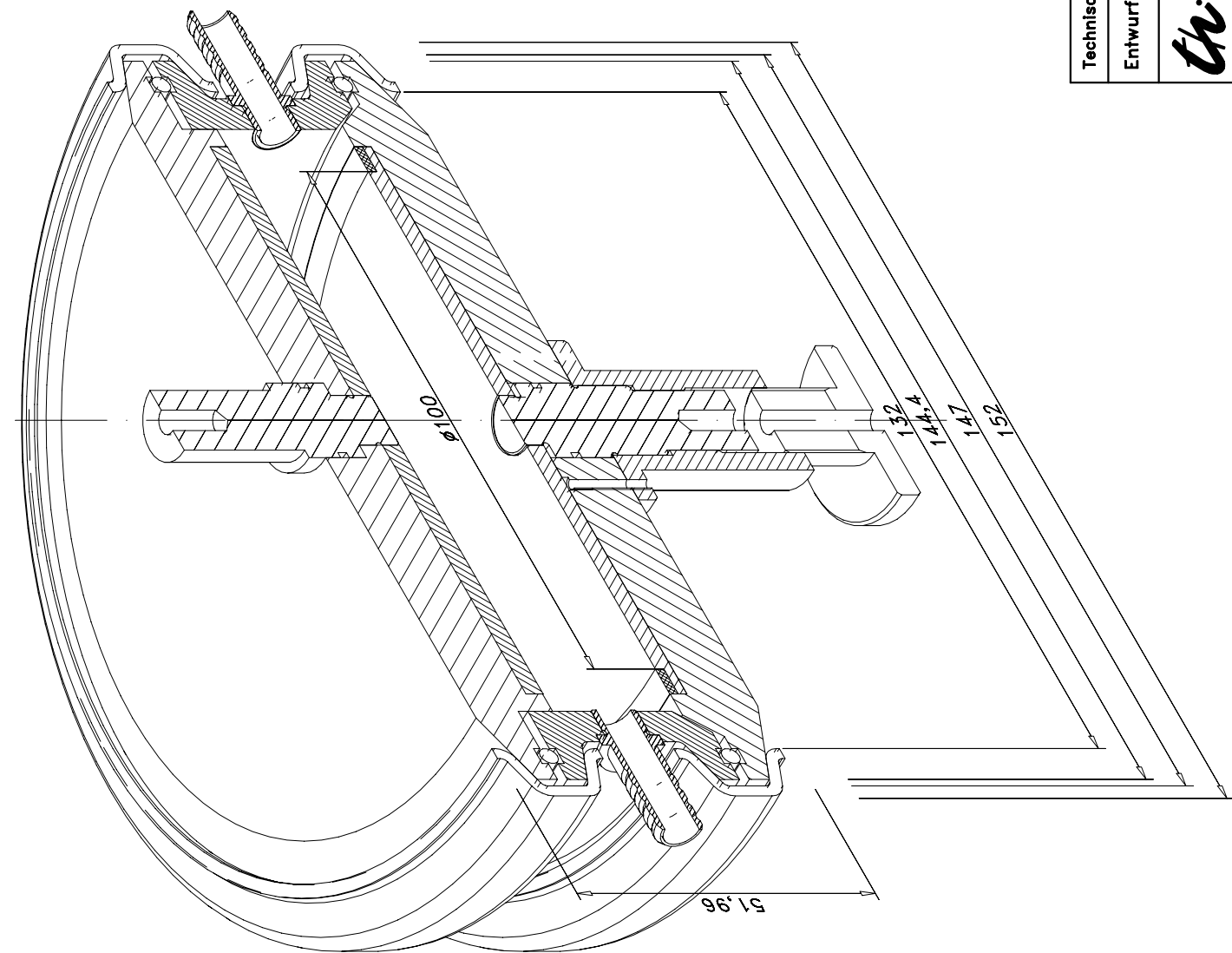
---

Die Bildung von Mullit wurde in dieser Arbeit nachgewiesen. Dies war jedoch nicht automatisch mit einer hohen Festigkeit verbunden. Vorteilhaft dürfte sich auch hier eine Verdichtung mit der Vakuumsacktechnik auswirken. Eine Erhöhung der Sintertemperatur würde den Versinterungsgrad der Matrix in jedem Falle verbessern.

## **Anhang**

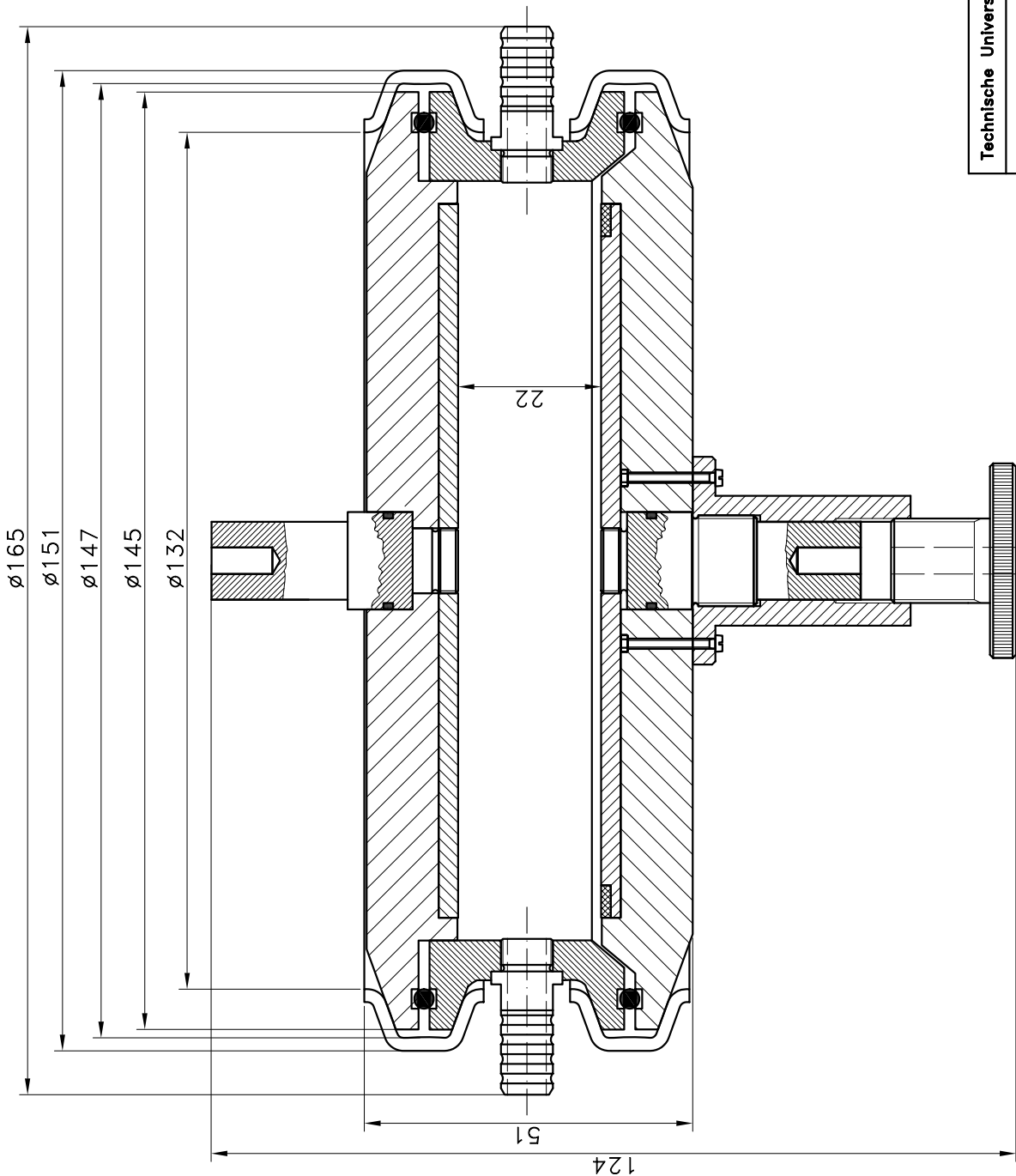
Zeichnung der entwickelten elektrophoretischen Abscheidezelle



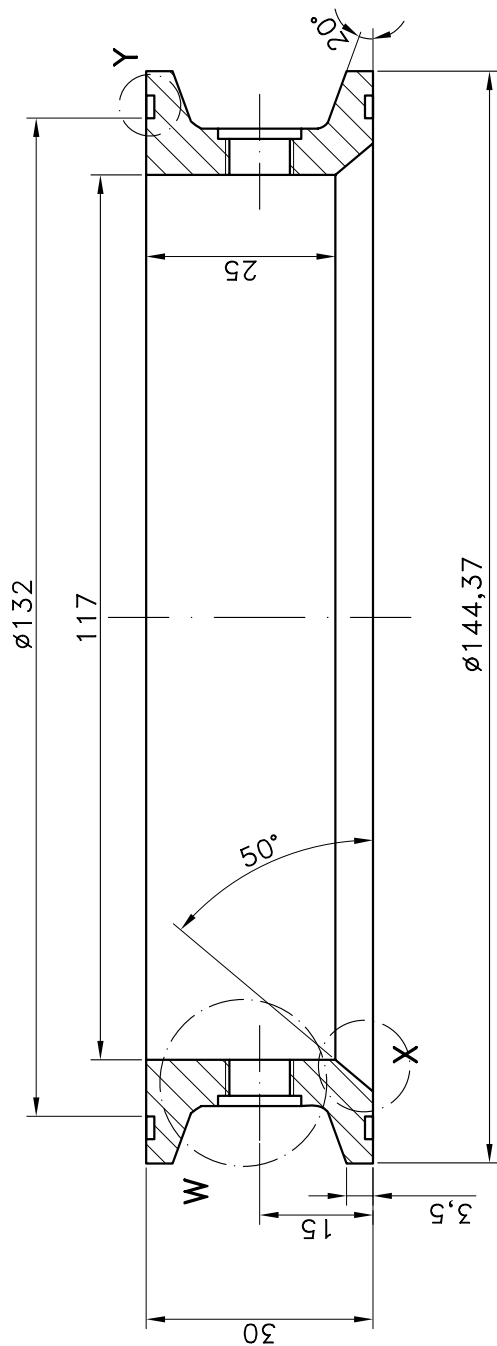


Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
<i>th</i>	Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen N°: I-A
			MABSTAB: ≡≡≡
	CAD: Erick Stoll	KONSTRUKTION: E. Stoll	
	DATUM: 25.09.2003		

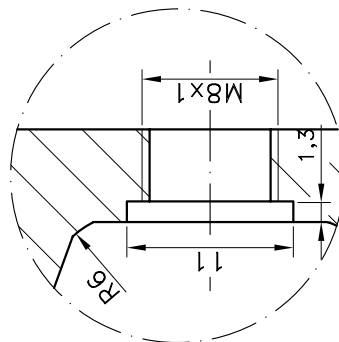
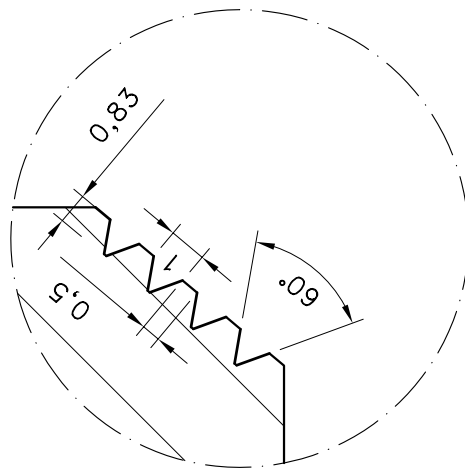
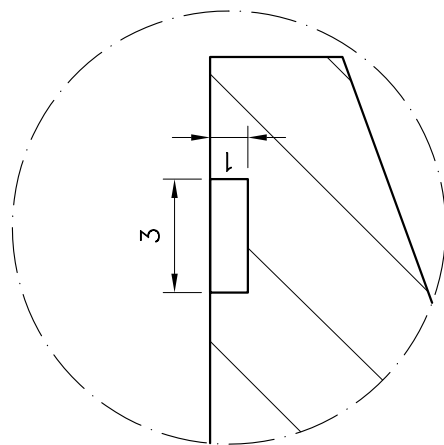
16	03	Sechskantmutter M3	Edelstahl	08	01	Stecker für die Anode	1.4301								
15	03	Senkopfschraube M3x14	Messing	07	01	Stecker für die Kathode	1.4301								
14	01	Stellschraube für die Kathode	Edelstahl	06	01	Ring	PVC								
13	02	Dichtung O-Ring ø 13 x 1,5	EPDM	05	01	Anode	1.4301								
12	02	Dichtung O-Ring ø 132 x 3	EPDM	04	01	Kathode	1.4301								
11	02	V-Kupplung AC Typ SH5™	1.4301	03	01	Platte für die Anode	PVC								
10	02	Schlauchverbindungsstück	PVC/Edelstahl	02	01	Platte für die Kathode	PVC								
09	01	Halter des Kathodensteckers	Messing	01	01	zelle	PVC								
Lfd. Nr.	Menge	BENENNUNG	WERKSTOFF	BEMERKUNGEN	Lfd. Nr.	Menge	BENENNUNG	WERKSTOFF	BEMERKUNGEN						
Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik										Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen Nr.: I-B			
th										CAD: Erick Stoll		MABSTAB: 1:1		KONSTRUKTION: E. Stoll	
DATUM: 25.09.2003															



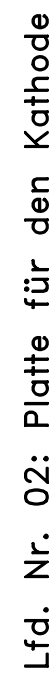
Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen Nº: I-C	
CAD:	Erick Stoll	MAßSTAB:	1:1
th		DATUM: 25.09.2003 KONSTRUKTION: E. Stoll	




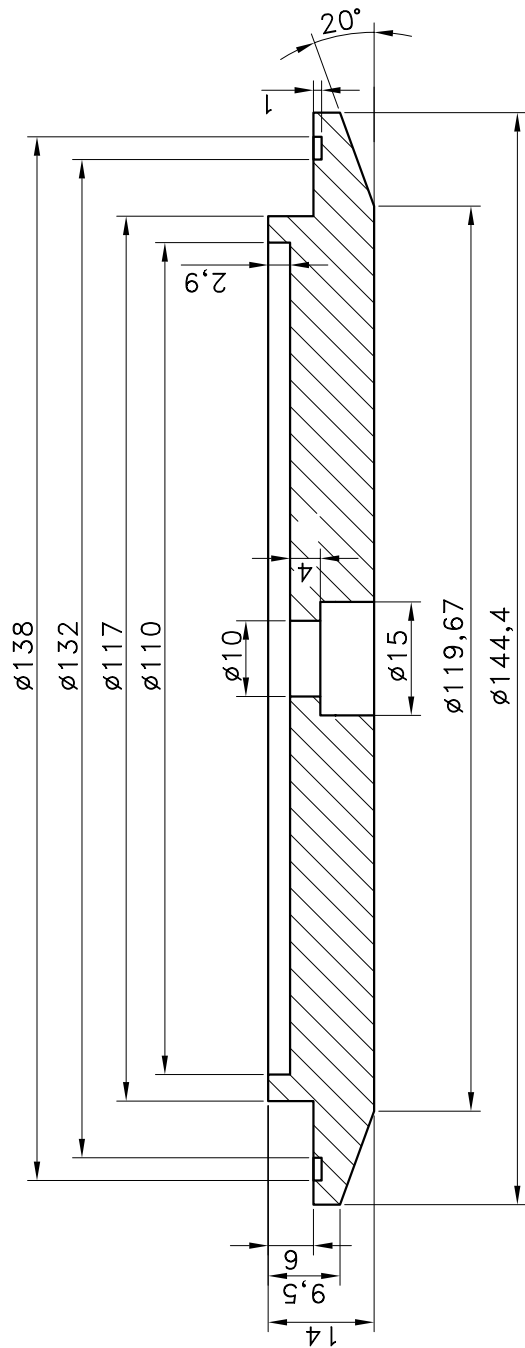
Lfd. Nr.01:Zelle

Einzelheit "W"  
Maßstab: 2:1Einzelheit "X"  
Maßstab: 5:1Einzelheit "Y"  
Maßstab: 5:1


Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik		Zeichen	
Entwurf der Infiltrationszelle		N°: I-D	
CAD:	Erick Stoll	MAßSTAB:	1:1
th		DATUM: 25.09.2003	
		KONSTRUKTION: E. Stoll	

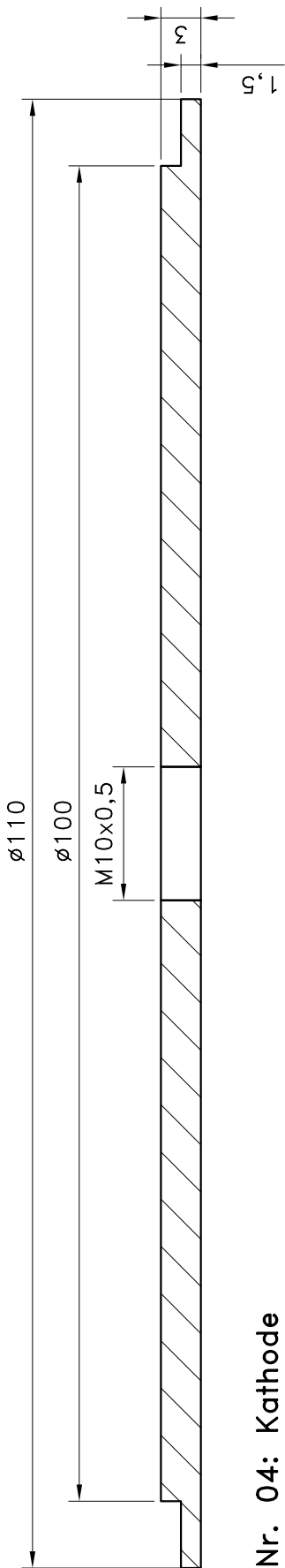


Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik		
Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen Nº: I-E
	CAD: Erick Stoll	MAßSTAB: 1:1
	DATUM: 25.09.2003 KONSTRUKTION: E. Stoll	

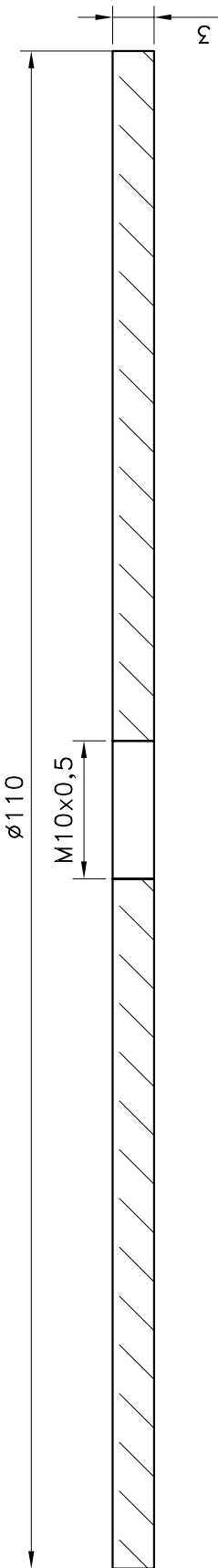


Lfd. Nr. 03: Platte für die Anode

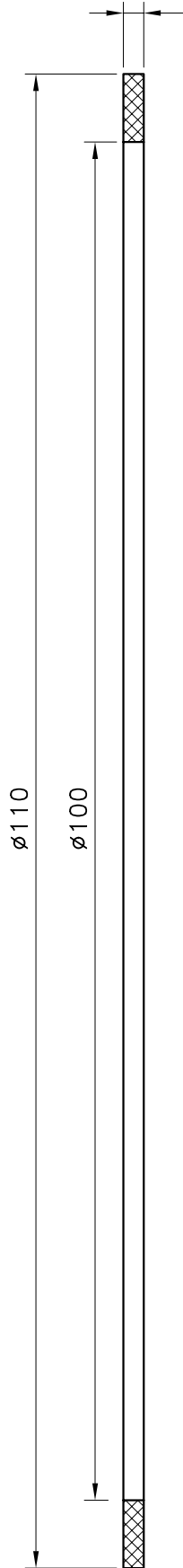
Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen N°: I–F	
	CAD:	MAßSTAB:	
	Erick Stoll	1:1	
	DATUM: 25.09.2003		
KONSTRUKTION: E. Stoll			




Lfd. Nr. 04: Kathode

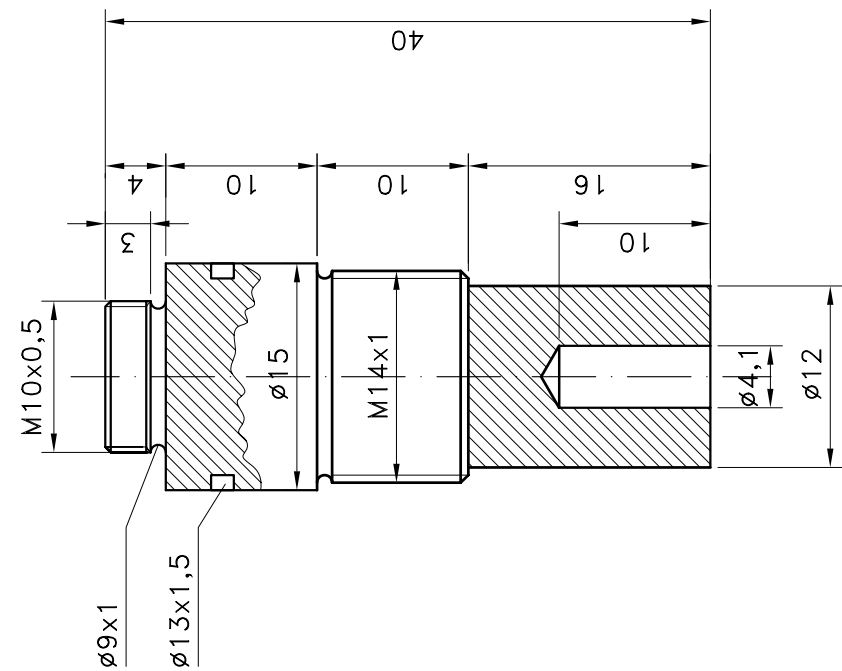


Lfd. Nr. 05: Anode

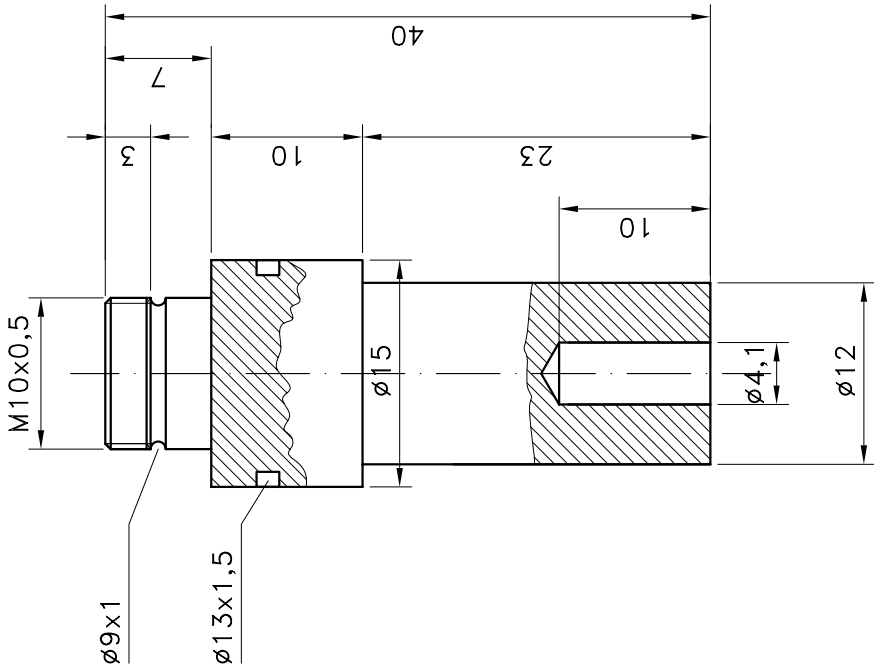


Lfd. Nr. 06: Ring

Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen N°: I-G	
	CAD:	MAßSTAB: 2:1	
	Erick Stoll	KONSTRUKTION: E. Stoll	
	DATUM: 25.09.2003		



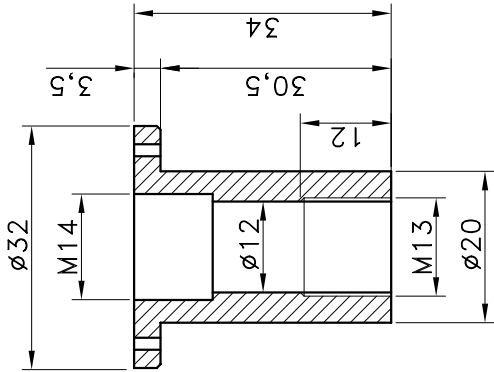
Lfd. Nr. 07: Stecker für die Kathode



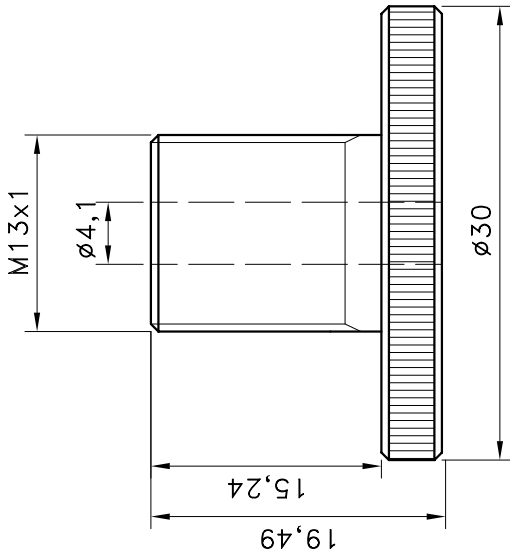
Lfd. Nr. 08: Stecker für die Anode

Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen N°: I–H	
CAD:	Erick Stoll	MAßSTAB:	2:1
th		DATUM: 25.09.2003 KONSTRUKTION: E. Stoll	

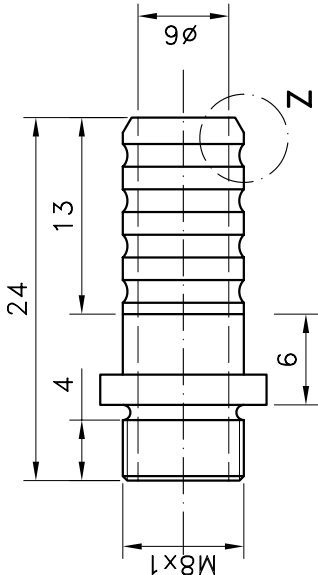




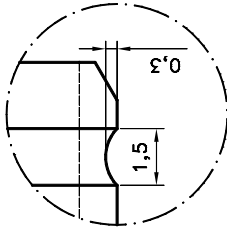
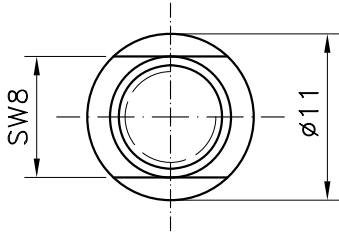
Lfd. Nr. 09: Halter des Kathodensteckers  
Maßstab: 1:1



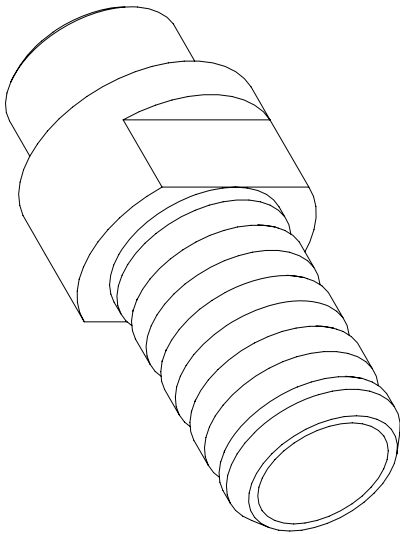
Lfd. Nr. 14: Stellschraube für die Kathode




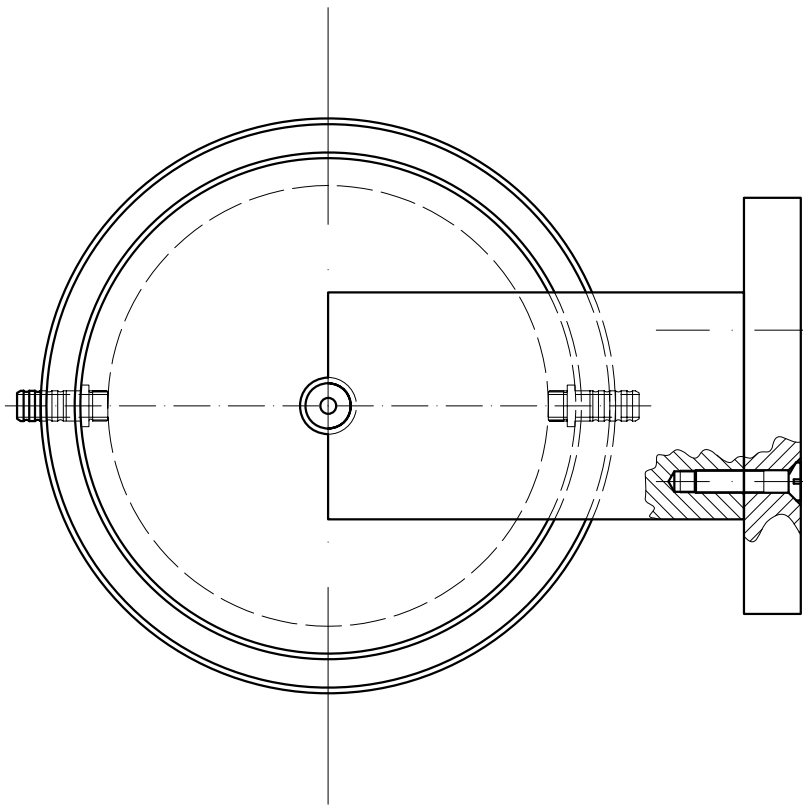
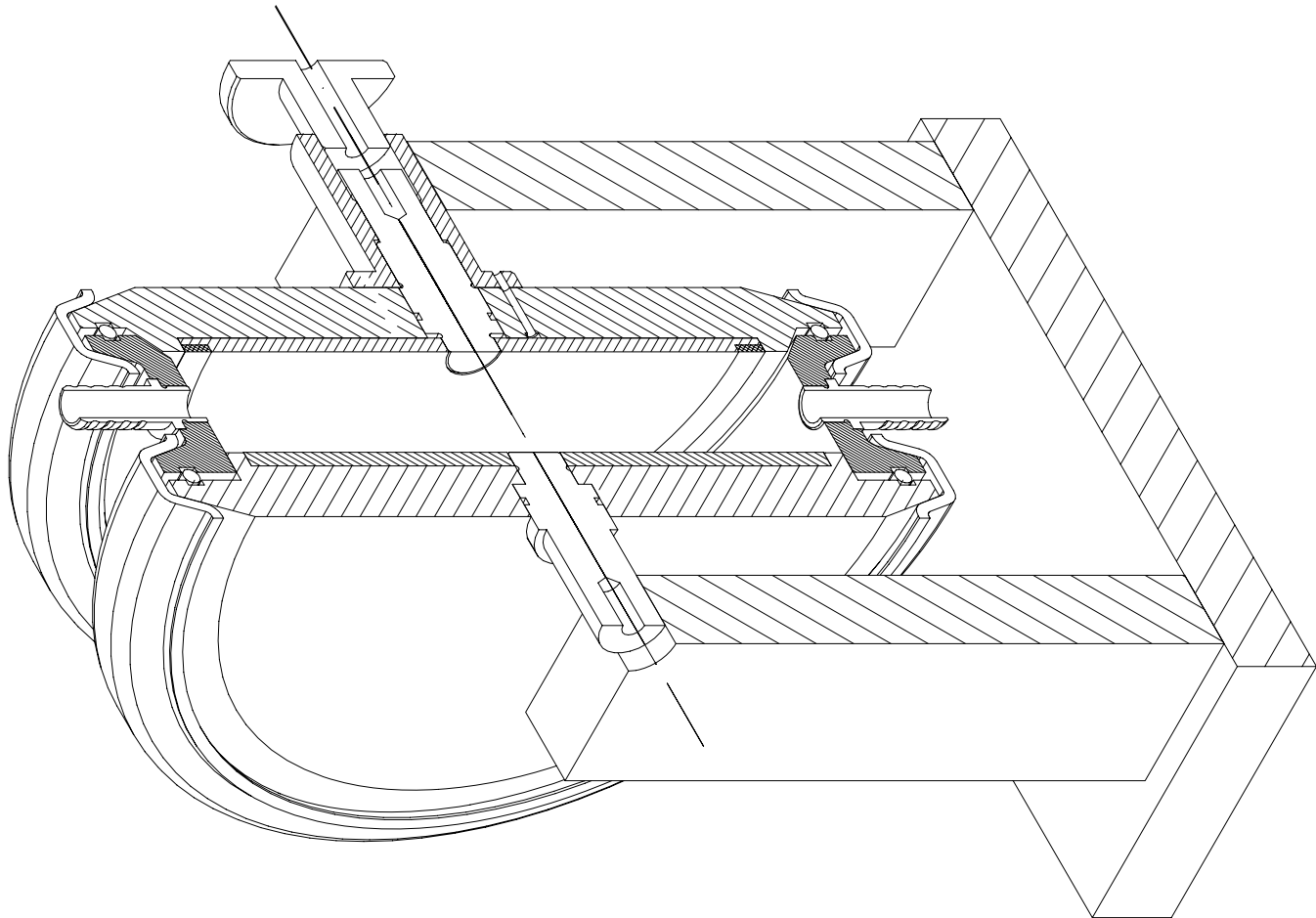
Lfd. Nr. 10: Schlauchverbindungsstück



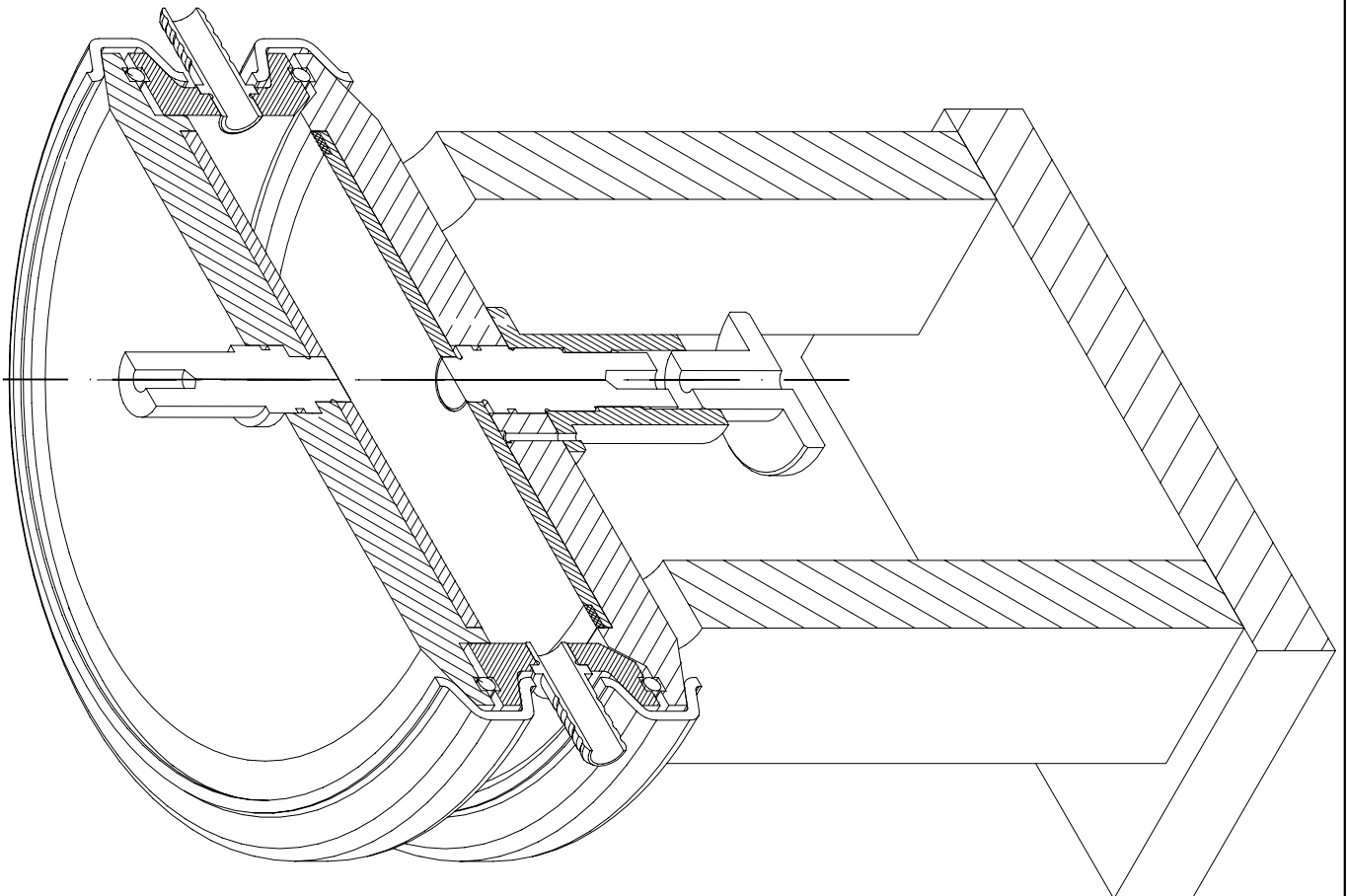
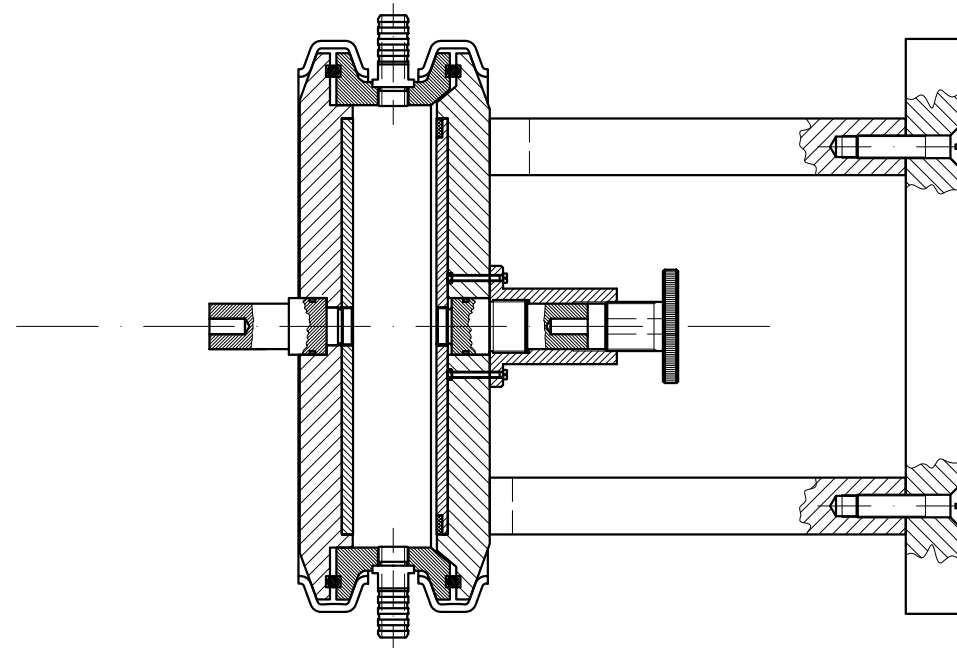
Einzelheit Z  
Maßstab: 5:1



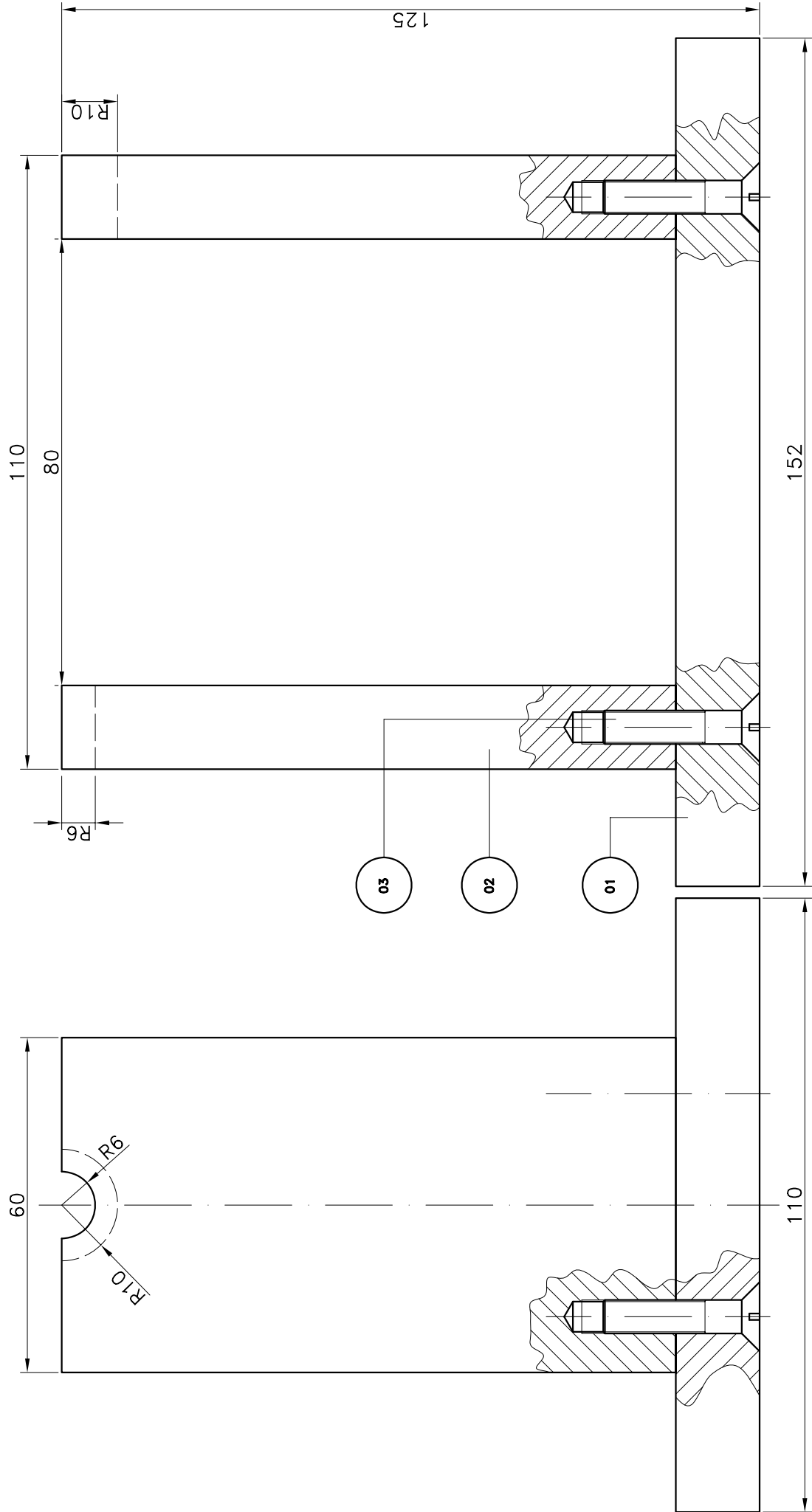
Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Entwurf der Infiltrationszelle		Zeichen N°: I–H	
	CAD: Erick Stoll	MAßSTAB: 2:1	KONSTRUKTION: E. Stoll
	DATUM: 25.09.2003		



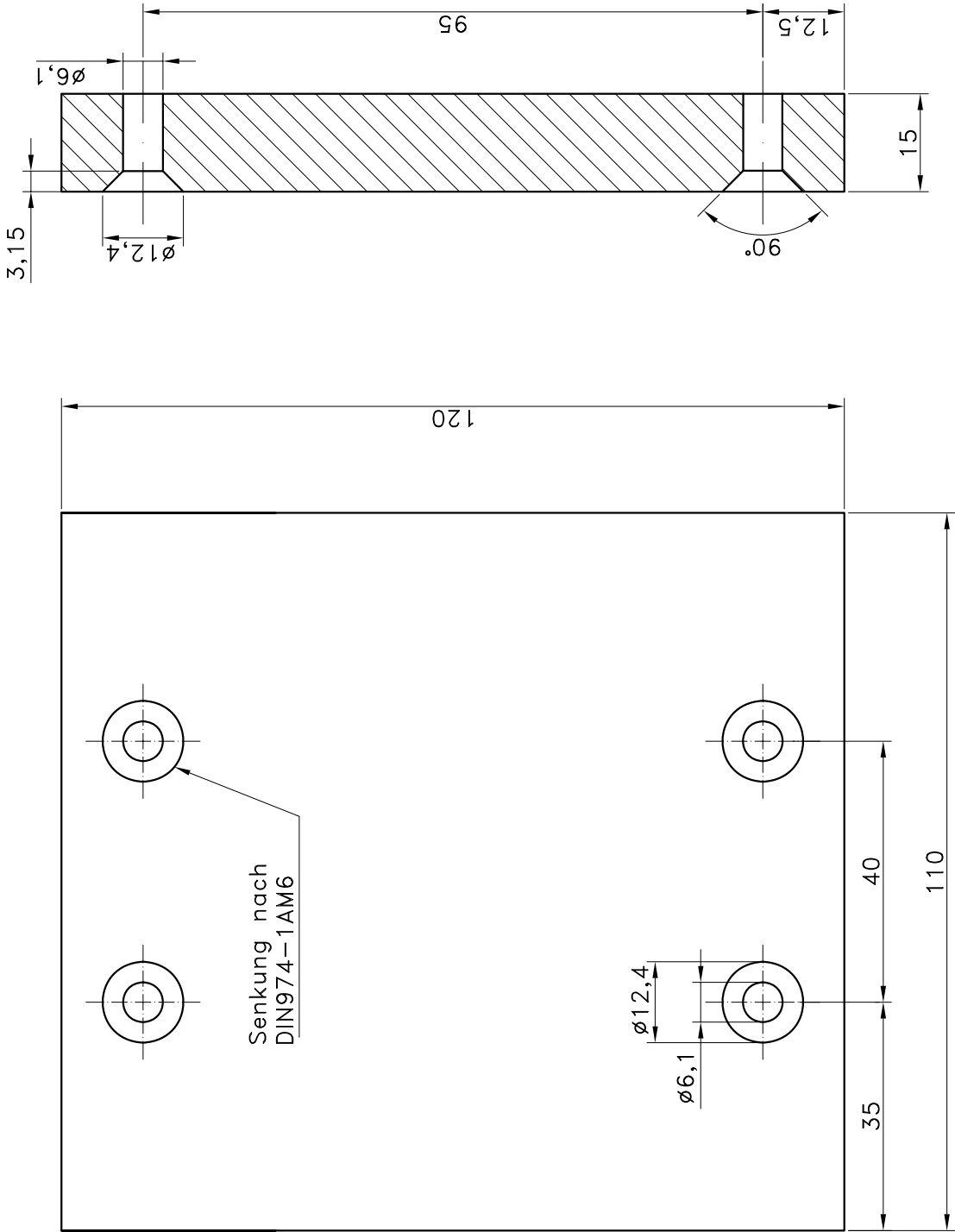
Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Zellenstander		Zeichen N°: II-A	
CAD:	Erick Stoll	MAßSTAB:	2:1
th		DATUM: 29.09.2003 KONSTRUKTION: E. Stoll	



Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Zellenstander		MAßSTAB:	2:1
Zeichen N°: II-B		CAD: Erick Stoll	KONSTRUKTION: E. Stoll
th		DATUM: 29.09.2003	

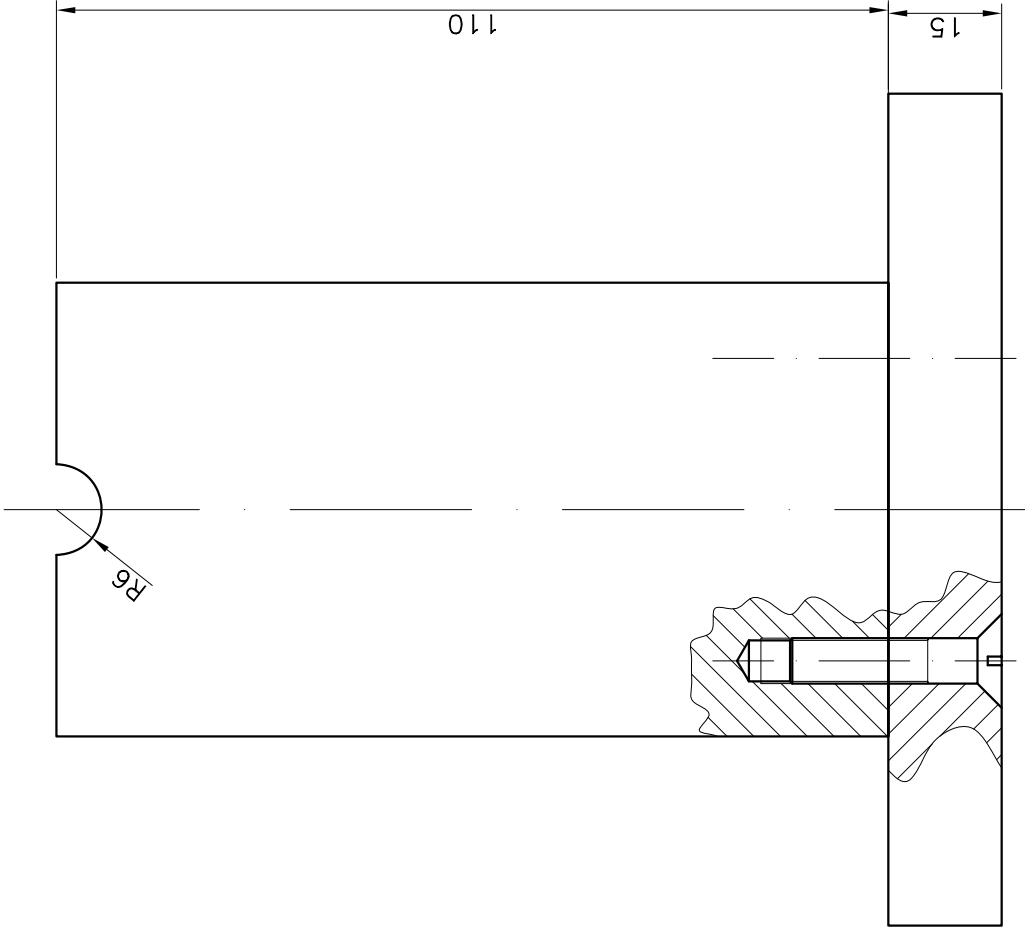
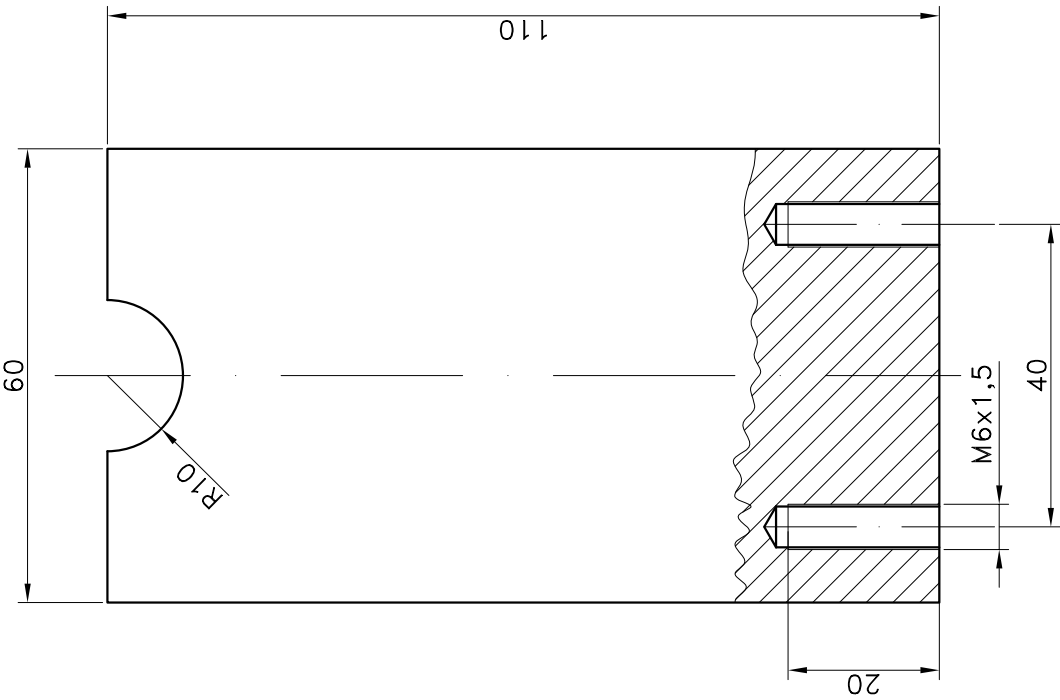


Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik				
Zellenständer			Zeichen N°: II-C	
CAD: Erick Stoll			MAßSTAB: 1:1	
th			DATUM: 29.09.2003	
			KONSTRUKTION: E. Stoll	



Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Zellenständer	Zeichen		Nr.: II-D
	MABSTAB:		1:1
CAD: Erick Stoll		DATUM: 29.09.2003	
th		KONSTRUKTION: E. Stoll	

Lfd. Nr. 01: Untere Platte



Lfd. Nr. 02: Ständer

Technische Universität Ilmenau – Institut für Werkstofftechnik			
Zellenständer	Zeichen N°: II-E		
	CAD: Erick Stoll	MAßSTAB: 1:1	
thi		DATUM: 29.09.2003	KONSTRUKTION: E. Stoll

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Sternmodell (Stern Layer) mit der Ladungsverteilung eines Partikels und Potentialverlauf in der elektrischen Doppelschicht .....	3
Abb. 2:	Wechselwirkungsenergie-Abstandsverhalten disperser Partikel (DLVO-Theorie)	
	a) Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Abstand zwischen zwei Partikeln in einer Suspension [11, 19]	
	b) Potential-Abstandskurven nach der DLVO-Theorie für zwei Partikel mit unterschiedlichem Potential.....	9
Abb. 3:	Kräfte beim Anlegen eines elektrischen Feldes [7, 9, 17] .....	11
Abb. 4:	Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit von Nextel™-Fasern [70]. .....	27
Abb. 5:	ESA-Signal von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50) in Ethanol in Abhängigkeit der 4HBS-Zugabe (bezogen auf den Feststoffgehalt).....	31
Abb. 6:	Charakterisierung einer Suspension, bestehend aus: 20 Masse-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C und 80 Masse-% Ethanol	
	a) Schichtdicke nach elektrophoretischer Abscheidung in Abhängigkeit von der zugesetzten Dispergatormenge 4HBS (Abscheideparameter: E = 15 V/cm, t = 2min)	
	b) Viskosität der Suspension nach der Zugabe von 4HBS .....	33
Abb. 7:	Abgeschiedene Masse für bimodale Suspensionen aus $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50) und $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminiumoxid-C), Feststoffgehalt der Suspensionen: 20 Masse-% .....	34
Abb. 8:	ESA-Signale von ZrO <sub>2</sub> (TZ-8Y) und $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50) in Ethanol in Abhängigkeit von der 4HBS-Zugabe (bezogen auf den Feststoffgehalt).....	36
Abb. 9:	DSC von SIRAL 28M [81].....	38
Abb. 10:	Umwandlung des SIRAL 28M (XRD)	
	a) SIRAL 28M, 5 Std. bei 1150 °C kalziniert (Übergangstonerden und amorphes SiO <sub>2</sub> )	
	b) kalziniertes SIRAL 28M, 1 Std. bei 1300 °C gesintert (alle Peaks orthorhombischer Mullit) .....	38

Abb. 11:	Partikelgrößenverteilung eines gemahlenen kalzinierten SIRAL 28M .....	40
Abb. 12:	ESA-Signal in Abhängigkeit der Mischdispergator-Zugabe (1 Masse-% TEA + 0,5 Masse-% Hcit bezogen auf den Feststoffgehalt) für gemahlenes kalziniertes SIRAL 28M .....	41
Abb. 13:	ESA-Signale von gemahlenen Nextel™ 720-Fasern in Ethanol in Abhängigkeit von den verwendeten Dispergatoren (bezogen auf den Feststoffgehalt) a) 4HBS b) Triethanolamin mit Zitronensäure (1 Masse-% TEA + 0,5 Masse-% Hcit) .....	43
Abb. 14:	Schematische Darstellung der Infiltration von nichtleitendem Oxidfasergewebe durch elektrophoretische Abscheidung (als Beispiel AKP50/Nextel™ 720) ...	45
Abb. 15:	Verfahrensschema der elektrophoretischen Infiltration.....	46
Abb. 16:	Schematische Darstellung der Bewegung positiv geladener Teilchen ( $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) bei der Infiltration positiv geladener Oxidfasergewebe (Nextel™ 720) .....	49
Abb. 17	Verfahrensschritte zur Herstellung von Oxid/Oxid-Faserverbundwerkstoffen links: Laminationsverfahren EPI von Einzelfasermatten und Lamination mit Hilfe einer Paste rechts: Mehrlageninfiltrationsverfahren Gleichzeitige Infiltration von mehreren Fasermatten durch EPI.....	51
Abb. 18:	Infiltration der Einzelfasermatten mit anschließender Lamination .....	54
Abb. 19:	Unvollständige Infiltration von drei mit Kevlar vernähten Nextel™ 720- Fasergeweben .....	57
Abb. 20:	Kräfte zwischen dem Gewebe und dem Aufspannsystem an der Elektrode während der elektrophoretischen Infiltration .....	58
Abb. 21:	Darstellung der Äquipotentiallinien eines elektrischen Feldes [27] a) Äquipotentiallinien einer Plattenelektrodenanordnung ohne Hilfselektrode b) Äquipotentiallinien mit Hilfselektrode im Massentransportanalysator.....	61
Abb. 22:	Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung der neuen EPI-Zelle mit in der Arbeitselektrode angeordnetem dielektrischem Ring .....	62
Abb. 23:	Konstruktive Ausführung der Infiltrationszelle.....	64



Abb. 24:	Wirkung und Nutzung der EPI-Zelle	
	a) Darstellung der wirkenden Kräfte in der Oxidfasermatte durch das Spannsystem der EPI-Zelle	
	b) schematische Darstellung für die Durchführung der EPI entgegen der Gravitationskraft .....	66
Abb. 25:	REM-Aufnahme eines mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50) infiltrierten Nextel™ 720-Gewebes	
	a) homogene und vollständige Infiltration der Nextel™ 720-Fasermatte	
	b) hohe Gründichte der infiltrierten Matrix .....	69
Abb. 26:	Typisches Bruchverhalten von Sinterproben bei 3-Punkt-Biegeprüfung	
	Probenabmessungen: 40 mm × 10 mm × 0,5 mm (1 Gewebelage Nextel™ 720 + AKP50). Stützweite bei der Messung: 20 mm .....	70
Abb. 27:	REM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Faser Nextel™ 720 und $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Matrix:	
	a) Grünkörper	
	b) drucklos bei 1250 °C ohne Haltezeit an Luft gesintert	
	c) drucklos bei 1300 °C und 1 Stunde Haltezeit an Luft gesintert .....	71
Abb. 28:	Wirkung des Laminationsverfahrens	
	a) Schematische Darstellung der Verzahnung von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Partikeln zwischen zwei infiltrierten Einzelfasermatten während der Lamination	
	b) REM-Aufnahme einer laminierten gesinterten Probe mit drei Gewebelagen .....	73
Abb. 29:	REM-Aufnahme eines gesinterten Laminats mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> infiltrierten Fasermatten und mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Paste laminiert	
	a) fibre-pull-out-Verhalten nach dem Bruch des Verbundes (Sinterkörper)	
	b, c) Interface zwischen den durch EPD abgeschiedenen $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Partikeln und den durch Lamination aufgetragenen Partikeln .....	75
Abb. 30:	REM-Aufnahme eines durch EPI mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver (AKP50) infiltrierten Nextel™ 720-Fasergewebes (Sinterung bei 1300 °C ohne Haltezeit)	
	a) vollständige Infiltration des Fasergewebes (Grünkörper)	
	b) versinterte Matrixkörner	
	c) pull-out-Verhalten nach dem Bruch des Verbundes (Sinterkörper) .....	76

- 
- Abb. 31: REM-Aufnahme eines gesinterten Mehrlagenverbundes, hergestellt durch gleichzeitige elektrophoretische Infiltration von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sieben Nextel™ 720-Gewebelagen (Sinterung bei 1300 °C ohne Haltezeit)..... 77
- Abb. 32: REM-Aufnahmen abgeschiedener Partikel, gesintert bei 1300 °C an Luft ohne Haltezeit
- a) 100 Masse-% AKP50
  - b) 90 Masse-% AKP50 + 10 Masse-% Aluminiumoxid-C
  - c) 80 Masse-% AKP50 + 20 Masse-% TZ-8Y ..... 80
- Abb. 33: REM-Aufnahme einer Probe aus 80 Masse-% AKP50 + 20 Masse-% Aluminiumoxid-C, gesintert bei 1300 °C an Luft ohne Haltezeit
- a) gute intra-tow-Infiltration bei eng aneinander liegenden Fasern
  - b) Korngrenze zwischen Matrix und Faser..... 81
- Abb. 34: REM-Aufnahme eines durch EPI infiltrierten Nextel™ 720-Fasergewebe mit kalzinierten SIRAL-Partikeln
- a) homogene Infiltration des Fasergewebes (Grünkörper)
  - b) bei 1250 °C an Luft ohne Haltezeit gesinterte Probe (Mullit) ..... 81
- Abb. 35: 3-Punkt-Biegeversuche mit 3-lagigen Kompositen  
(Probengeometrie L × B × D: 50 mm × 10 mm × 1,5 mm, Stützweite: 40 mm)
- a) 3-Punkt-Biegefestigkeit und Faseranteil für unterschiedliche Lamine
  - b) 3-Punkt-Biegefestigkeit in Abhängigkeit von der Durchbiegung..... 87
- Abb. 36: 3-Punkt-Biegeversuche für simultan infiltrierte Proben
- a) Festigkeitsverlauf und Schwankungsbreite bei 3-Punkt-Biegeprüfung von gesinterten Verbundwerkstoffen (6-Lagen Nextel™ 720/AKP50, Probengeometrie L × B × D: 50 mm × 10 mm × 2,5 mm, Stützweite: 40 mm)
  - b) fibre-pull-out-Effekt an der Bruchfläche des Verbundwerkstoffes..... 88
- Abb. 37: REM-Aufnahme einer Bruchfläche des gesinterten Verbundwerkstoffes (1300 °C, ohne Haltezeit, an Luft)
- a) Rissablenkung und Rissverzweigung in der Matrix
  - b) fibre-pull-out-Effekt ..... 89

---

Abb. 38: 4-Punkt-Biegeversuche von Verbundwerkstoffen (6-Lagen Nextel™ 720 /  
AKP50, Geometrie der Proben: 50 mm × 4,5 mm × 2,5 mm, äußere Stützweite  
40 mm, innere Stützweite 20 mm)

a) Festigkeitsverlauf und Schwankungsbreite der Festigkeitswerte von  
gesinterten Proben

b) Festigkeitsverlauf eines Verbundwerkstoffes bei Raumtemperatur und bei  
1200 °C..... 91

Abb. 39: Prüfkörper nach einem 4-Punkt-Biegeversuch bei 1200 °C (AKP50 / Nextel™  
720; 6 Gewebelagen)

a) makroskopische Verbiegung des Verbundwerkstoffes

b) Detail der Prüfkörperschädigung ..... 91

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische Eigenschaften von Oxid/Oxid-Werkstoffen mit dichter und poröser Matrix .....	20
Tabelle 2: Hersteller von Oxid/Oxid-CMC in der Übersicht [1].....	22
Tabelle 3: Eigenschaften von Oxid/Oxid-CMC und wichtige Hersteller [1, 5, 64] .....	23
Tabelle 4: Eigenschaften von Nextel™ Fasern [70] .....	25
Tabelle 5: Bearbeitete Faser/Matrix-Kombinationen .....	28
Tabelle 6: Zusammensetzung der optimierten ethanolischen Suspension mit $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> als Feststoff .....	31
Tabelle 7: Zusammensetzung der optimierten ZrO <sub>2</sub> - und $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Suspension .....	36
Tabelle 8: Zusammensetzung der optimierten ethanolische SIRAL 28M Suspension .....	41
Tabelle 9: Zusammensetzung der verwendeten Paste im Laminierprozess für die Herstellung von Mehrlagenverbundwerkstoffen .....	52
Tabelle 10: Überblick der Faseranteile der hergestellten Verbundwerkstoffe aus Nextel™ 720 und AKP50 .....	84

## Literaturverzeichnis

- [1] Göring, J.; Hackeman, S.; Schneider, H.: Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen. In *Keramische Verbundwerkstoffe*, ed. Krenkel, W., Wiley-VCH, 2003, S. 123-148
- [2] Wessel, J. K.: Continuous Fiber Ceramic Composites. In *Handbook of advanced materials*, ed. Wessel, J. K., Wiley-Interscience. New Jersey, 2004
- [3] Schmücker, M.; Grafmüller, A.; Schneider, H.: *Mesostructure of WHIPOX all oxide CMCs*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 34 (2003) 7, S. 613-622
- [4] Kollenberg, W.: *Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik*, Vulkan-Verlag GmbH, 2004
- [5] Keller, K. A.; Jefferson, G.; Kerans, R. J.: Oxide-Oxide Composites. In *Handbook of Ceramic Composites*, ed. Bansal, N. P., Kluwer Academic Publishers. Boston, 2005, S. 377-422
- [6] Helmholtz, H.: *Studien über elektrische Grenzschichten*, Ann. Phys. Chem., 7 (1879), S. 337 - 382
- [7] Ordnung, M.: *Elektrophoretische Abscheidung von Siliciumpartikeln am Beispiel von faserverstärktem reaktionsgebundenem Siliciumnitrid*, Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften Lehrstuhl Keramik und Verbundwerkstoffe, Universität Bayreuth, Dissertation (A), Bayreuth, 2005
- [8] Chapman, D. L.: *A Contribution to the Theory of Electrocapillarity*, Philos. Mag., 24 (1913), S. 475 - 481
- [9] Debye, P.; Hückel, E.: *Zur Theorie der Elektrolyte II.; Das Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit*, Physik. Zeitschrift, 24 (1923) 15, S. 305 - 325
- [10] Butt, H.-J.; Graf, K.; Kappl, M.: *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003
- [11] Sarkar, P.; Nicholson, P. S.: *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and application to ceramics*, Journal American Ceramic Society, 79 (1996) 8, S. 1987 - 2002
- [12] Tabellion, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Technische Fakultäten der Universität des Saarlandes, Universität des Saarlandes, Dissertation (A), Saarbrücken, 2004
- [13] Krüger, H.-G.: *Zur Theorie und technischen Nutzung elektrokinetischer Wirkprinzipien in der Keramik*, Fakultät für Technische Wissenschaften, Technischen Hochschule Ilmenau, Dissertation (B) Dr. sc., Ilmenau, 1984

- 
- [14] Zhitomirsky, I.: *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects*, Advances in Colloid and Interface Science, 97 (2002) 1-3, S. 277-315
- [15] Fukada, Y.; Nicholson, P. S.: *Relative Colloidal Stability in Ethanol of Powders with Si-O Surface Species*, Journal American Ceramic Society, 85 (2002) 12, S. 2954-2948
- [16] Van der Biest, O. O.; Vandeperre, L. J.: *Electrophoretic Deposition of Materials*, Annual Review of Materials Science, 29 (1999), S. 327-352
- [17] Sonntag, H.: *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977
- [18] Birdi, K. S.: *Handbook of the Surface and Colloid Chemistry*, CRC Press, New York, 2003
- [19] Islam, A. M.; Chowdhry, B. Z.; Snowden, M. J.: *Heteroaggregation in colloidal dispersions*, Advances in Colloid and Interface Science, 62 (1995) 2-3, S. 109 - 136
- [20] Levine, S.; O'Brien, R. N.: *A theory of electrophoresis of charged mercury drops in aqueous electrolyte solution*, Journal of Colloid and Interface Science, 43 (1973) 3, S. 616 - 629
- [21] Henry, D. C.: In *Proc. Reg. Soc. Sev. London*, 1931, S. 133
- [22] Hamaker, H. C.; Verwey, E. J. W.: *The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena*, Trans. Faraday Soc., 36 (1940), S. 180-185
- [23] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids The Interaction of Sol Particles having an Electric Double Layer*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York, 1948
- [24] Koelmans, H.; Overbeek, J. T. G.: *Stability and electrophoretic deposition of suspension in non-aqueous media*, Discuss. Faraday Soc., 18 (1954), S. 52-63
- [25] Nicholson, P. S.; Sarkar, P.: The electrophoretic deposition of ceramics. In *Ceramic Processing Science and Technology*, eds. Hausner, H.; Messing, G. L. und Hirano, S.-i., Ceramic Transactions by The American Ceramic Society. Ohio, Westerville, 1995, S. 469 - 479
- [26] De, D.; Nicholson, P. S.: *Role of Ionic Depletion in Deposition during Electrophoretic Deposition*, Journal of the American Ceramic Society, 82 (1999) 11, S. 3031-3036
- [27] Wittwer, H.: *Entwurf, Aufbau und Erprobung eines Messgerätes zur Bestimmung der elektrophoretischen Beweglichkeit*, Gerätetechnik, Technische Universität Ilmenau, Dissertation (A), Ilmenau, 1989

- 
- [28] Lange, F. F.; Lam, D. C.; Sudre, O.: Powder Processing and densification of ceramic composites. In *Processing Science of Advanced Ceramics*, eds. Aksay, I. A.; McVay, G. L. und Ulrich, D. R., PA:MRS. Pittsburgh, 1989, S. 309 - 318
- [29] Hülsenberg, D.; Krüger, H. G.; Steiner, W.: *Keramikformgebung*, Leipzig, 1987
- [30] Lewis, J. A.: *Colloidal Processing*, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 10, S. 2341-2359
- [31] Hornbogen, E.: *Werkstoffe Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, Springer Verlag, Berlin, 2002
- [32] Marshall, D. B.; Davis, J. B.: *Ceramics for future power generation technology: fiber reinforced oxide composites*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 5 (2001) 4, S. 283-289
- [33] Holmquist, M. G.; Lange, F. F.: *Processing and Properties of a Porous Oxide Matrix Composite Reinforced with Continuous Oxide Fibers*, Journal American Ceramic Society, 86 (2003) 10, S. 1733-1740
- [34] Shanti, V. N.; Jakus, K.: *High Temperature Mechanical Behavior of Ceramic Composites*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1995
- [35] Schneider, H.: *Oxid/Oxid-Verbundwerkstoffe: Neue Trends bei der Herstellung und Anwendung*, "Werkstoff-Kolloquium '99: Keramische Faserverbundwerkstoffe (Perspektiven in Forschung, Entwicklung und Anwendung)", Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 9.12.1999.
- [36] Schneider, H.; Göring, J.; Schmücker, M.; Mechnich, P.: *Oxide/Oxide-Verbundwerkstoffe (WHIPOX): Anwendungsnahe Entwicklung und Evaluierung von Komponenten*, "Werkstoff-Kolloquium 2004", Köln, 7. und 8. Dezember 2004. Herausgeber: DLR, S. 10- 23
- [37] Kaya, C.; Gu, X.; Al-Dawery, I.; Butler, E. G.: *Microstructural development of woven mullite fibre-reinforced mullite ceramic matrix composites by infiltration processing*, Science and Technology of Advanced Materials, 3 (2002) 1, S. 35-44
- [38] Boßert, J.: *Verbundwerkstoffe Aufbau-Eigenschaften-Technologie*, Fakultät für Maschinenbau, Technische Universität Ilmenau, Habilitationsschrift, Ilmenau, 1997
- [39] Chawla, K. K.: *Ceramic Matrix Composites*, Kluwer Academic Publishers, 2003
- [40] Chawla, K. K.; Coffin, C.; Xu, Z. R.: *Interface engineering in oxide fibre/oxide matrix composites*, International Materials Reviews, 45 (2000) 5, S. 165-189
- [41] Wilson, D. M.: New High Temperature Oxide Fibers. In *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, eds. Krenkel, W.; Naslain, R. und Schneider, H., Wiley-VCH, 2001, S. 3-12
- [42] Budiansky, B.; Hutchinson, J. W.; Evans, A. G.: *Matrix fracture in fiber-reinforced ceramics*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 34 (1985) 2, S. 167-189

- 
- [43] Levi, C. G.; Yang, J. Y.; Dalgleish, B. J.; Zok, F. W.; Evans, A. G.: *Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite*, Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 8, S. 2077-2163
- [44] Haslam, J. J.; Berroth, K. E.; Lange, F. F.: *Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix*, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 5, S. 607-618
- [45] Aveston, J.; Cooper, G. A.; Kelly, A.: *Properties of Fiber Composites*, "Conference on Proceedings", National Physical Laboratory, IPC, England, 1971. S. 15
- [46] Phillips, D. C.: *Interfacial bonding and toughness of carbon fiber reinforced glass and glass-ceramics*, J. Mater. Sci., 9 (1974) 11, S. 1847 - 1854
- [47] Thouless, M. D.; Evans, A. G.: *Effects of pull-out on the mechanical properties of ceramic-matrix composites*, Acta Metallurgica, 36 (1988) 3, S. 517 - 522
- [48] Saruhan, B.; Bartsch, M.; Schneider, H.; Nubian, K.; Wahl, G.; Kuntz, M.: *Einfluss der Interface-Eigenschaften auf die Versagenstoleranz von oxidischen Faserverbundwerkstoffen*, "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde", Chemnitz, 05-07. September 2001. Herausgeber: Wielage, B. und Leonhardt, G., Wiley-VCH Weinheim, S. 292-297
- [49] Besmann, T. M.; Kupp, E. R.; Lara-Curzio, E.; More, K. L.: *Ceramic Composites with Multilayer Interface Coatings*, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 12, S. 3014 - 3020
- [50] Kakisawa, H.; Mamiya, T.; Guo, S. Q.; Liu, W. H.; Zhu, S. J.; Kagawa, Y.: *Fabrication and Mechanical properties of woven  $Al_2O_3$  fibre- $ZrO_2$  matrix minicomposite reinforced  $Al_2O_3$  matrix composites by slurry infiltration-sintering process*, Materials Science and Technology, 19 (2003), S. 1681-1687
- [51] Kaya, C.; Butler, E. G.; Selcuk, A.; Boccaccini, A. R.; Lewis, M. H.: *Mullite (Nextel<sup>TM</sup> 720) fibre-reinforced mullite matrix composites exhibiting favourable thermomechanical properties*, Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 13, S. 2333-2342
- [52] Kanka, B.; Schneider, H.: *Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties*, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 5, S. 619-623
- [53] Keller, K. A.; Mah, T.-I.; Parthasarathy, T. A.; Cooke, C. M.: *Fugitive Interfacial Carbon Coatings for Oxide/Oxide Composites*, Journal American Ceramic Society, 83 (2000) 2, S. 329-336
- [54] Winn, E. J.; Chen, I.-W.: *Crack Deflection in Composites with Very Thin Interlayers*, Journal of the American Ceramic Society, 83 (2000) 12, S. 3222-3224
- [55] Carelli, E. A. V.; Fujita, H.; Yang, J. Y.; Zok, F. W.: *Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix Ceramic Composite*, Journal of the American Ceramic Society, 85 (2002) 3, S. 595-602



- 
- [56] She, J.; Mechnich, P.; Schneider, H.; Schmücker, M.; Kanka, B.: *Effect of cyclic infiltrations on microstructure and mechanical behavior of porous mullite/mullite composites*, Materials Science and Engineering A, 325 (2002) 1-2, S. 19-24
- [57] Tu, W.-C.; Lange, F. F.; Evans, A. G.: *Concept for a damage-tolerant ceramic composite with 'strong' interfaces*, Journal of the American Ceramic Society, 79 (1996) 2, S. 417 - 424
- [58] Lange, F. F.; Levi, C. G.; Zok, F. W.: Processing fibre reinforced ceramics with porous matrices. In *Carbon/Carbon, Cement and Ceramic Matrix Composites*, eds. Kelly, A. und Zweben, C., Elsevier. Sweden, 2000, S. 427-448
- [59] Hirata, Y.; Dong, R.: *Processing and Mechanical Properties of Fiber-Reinforced Oxide Matrix Composites with High Damage Tolerance*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 112 (2004) 5, S. 264-270
- [60] Newman, B.; Schäfer, W.: Processing and Properties of Oxide/Oxide Composites for Industrial Applications. In *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, eds. Krenkel, W.; Naslain, R. und Schneider, H., Wiley-VCH, 2001, S. 600-608
- [61] Pritzkow, W. E. C.: Faserverstärkte Oxidkeramik "Keramikblech". In *Erg.-Lfg.-Keramische Werkstoffe*, 1995, S. 4.4.1.4
- [62] Bhatti, A. R.; Farries, P. M.: Preparation of Long-fiber-reinforced Dense Glass and Ceramic Matrix Composites. In *Comprehensive Composite Materials*, eds. Kelly, A. und Zweben, C., Elsevier 2000, 2000, S. 645-667
- [63] Al-Dawery, I. A. H.; Butler, E. G.: *Fabrication of high-temperature resistant oxide ceramic matrix composites*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 32 (2001) 8, S. 1007-1012
- [64] Zawada, L. P.; Randall, S. H.; Lee, S. S.; Staehler, J.: *Characterization and High-Temperature Mechanical Behavior of an Oxide/Oxide Composite*, Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 06, S. 981-990
- [65] Zhitomirsky, I.; Petric, A.: *Electrophoretic deposition of electrolyte materials for solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 39 (2004) 3, S. 825-831
- [66] Georgi, C.; Krüger, H. G.; Kern, H.: *Herstellung oxidischer faserverstärkter Verbundwerkstoffe durch elektrophoretische Infiltration*, "Verbundwerkstoffe, 14. Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde", Wien, 2.-4.Juli 2003. Herausgeber: Degischer, H. P., Wiley-VCH, S. 389-393
- [67] Simon, R. A.; Vogel, W. D.; Danzer, R.: *Kolloidale Herstellung und Eigenschaften einer neuen faserverstärkten Oxidkeramik*, in Degischer, H. P., ed., *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde*, Wiley-VCH, Wien, 2003, S. 298-303
- [68] Westby, W. S.; Kooner, S.; Farries, P. M.; Boother, P.; Shatwell, R. A.: *Processing of Nextel 720/mullite composition composite using electrophoretic deposition*, Journal of Materials Science, 34 (1999) 20, S. 5021-5031

- 
- [69] Boccaccini, A. R.; Roether, J. A.; Thomas, B. J. C.; Shaffer, M. S. P.; Chavez, E.; Stoll, E.; Minay, E. J.: *The Electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials - A review*-, Journal of the Ceramic Society of Japan, 114 (2006) 1, S. 1-14
- [70] *3M Nextel™ Ceramic Fibre Technical Notebook*, 3M Ceramic Fiber Products
- [71] Wilson, D. M.: *Statistical tensile strength of Nextel™ 610 and Nextel™ 720 fibres*, Journal of Materials Science, 32 (1997) 10, S. 2535 - 2542
- [72] Wilson, D. M.; Visser, L. R.: *High performance Oxide fibers for Metal and ceramic composites*, "Processing of fibers & Composites", Barga/Italia, 22 May 2000.
- [73] Tabellion, J.; Clasen, R.: *Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses-applications*, Journal of Materials Science, 39 (2004) 3, S. 803-811
- [74] Knösche, C.; Hannelore, F.; Stintz, M.: *Determination of Particle Size Distribution and Electrokinetic Properties with the AcoustoSizer in Comparison with Other Methods*, Part. Part. Syst. Charact., 14 (1997), S. 175 - 180
- [75] Hinze, F.; Ripperger, S.; Stintz, M.: Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Messtechniken. In *Chemie Ingenieur Technik*, Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 1998, S. 338 - 347
- [76] *Data AKP 50*
- [77] *Certificate of Analysis, Tosoh Corp.*
- [78] Morgan, P. E. D.; Marshall, D. B.: *Functional interfaces for oxide/oxide composites*, Materials Science and Engineering A, 162 (1993) 1993, S. 15 - 25
- [79] Diblitz, K.; Feldbaum, T.; Ludemann, T.: Manufacturing of raw materials for the catalyst industry. In *Recent Advances in Basic and applied aspects of industrial catalysis (Studies in surface science and catalysis)*, eds. Rao, T. S. R. P. und Murali Dahr, G., Elsevier, 1998
- [80] Georgi, C.; Krüger, H. G.; Kern, H.: *Oxide-Oxide CMCs Prepared by electrophoretic Infiltration (EPI) of Nextel™ preforms*, "Proc. ICCM-14", San Diego, California, July 14-18 2003. SEM, M1
- [81] *Potentialunterstützte Herstellung von Verbundwerkstoffen und deren Charakterisierung, DFG-Fortsetzungsantrag zu KE 359/ 4-1*, 2000
- [82] Reinhardt, T.: *Untersuchungen zur Nassmahlung von kalziniertem SIRAL 28M im Submikrometerbereich*, Fakultät Maschinenbau, Fachgebiet Werkstofftechnik, Technische Universität Ilmenau, Studienarbeit, Ilmenau, 2003

- 
- [83] Daniell, W.; Schubert, U. A.; Glöckler, R.; Meyer, A.; u.a.: *Enhanced surface acidity of mixed aluminasilicas. A low-temperature FTIR-study.*, Appl. Catal., A 196 (2000), S. 247-260
- [84] Georgi, C.; Schindler, U.; Krüger, H.-G.; Kern, H.: *Nanokomposite für die Herstellung oxidischer Matrices*, "47. Int. Wiss. Kolloq." TU Ilmenau, 2002.
- [85] Boccaccini, A. R.; Kaya, C.; Krüger, H.-G.: *Elektrophoretische Abscheidung zur Herstellung von faserverstärkter Keramik- und Glasmatrix-Verbundwerkstoffen-eine Übersicht*, Chemie Ingenieur Technik, 73 (2001) 51, S. 443-452
- [86] Boccaccini, A. R.; Schindler, U.; Krüger, H.-G.: *Ceramic coatings on carbon and metallic fibres by electrophoretic deposition*, Materials Letters, 51 (2001) 3, S. 225-230
- [87] Krüger, H. G.; Georgi, C.; Kern, H.: *Potentialunterstützte Herstellung von Verbundwerkstoffen*, "Tagungsband zum 5. Werkstofftechnischen Kolloquium", Chemnitz, 24. und 25. Oktober 2002. S. 111-116
- [88] Wagner, M.; Roosen, A.: *Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC)-Mehrlagenkeramik für mikroelektronische Anwendungen*. In 70. Erg.-Lfg.-Keramische Werkstoffe, 2002
- [89] Neitzel, M.; Mitschang, P.: *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*, Hanser, München, 2004
- [90] Fukada, Y.; Nagarajan, N.; Mekky, W.; Bao, Y.; Kim, H.-S.: *Electrophoretic deposition-mechanisms, myths and materials*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 39 (2004) 3, S. 787-801
- [91] Probsthain, H.: *Rechentchnische Simulation des Massentransportes im stationären Strömungsfeld des Massentransportanalysators*, Fakultät für Maschinenbau, Technische Universität Ilmenau, Diplomarbeit, Ilmenau, 1991
- [92] Krüger, H.-G.; Wittwer, H.: *Formgebung, Elektrophorese*. In 21. Erg.-Lfg.-Keramische Werkstoffe-Juni, 1994
- [93] Kanani, N.: *Galvanotechnik, Grundlagen, Verfahren, Praxis*, Hanser, München, 2000
- [94] Neulen, F.: *Elektrophoretische Beweglichkeit im Massentransportanalysator unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes*, Chemietechnik, Dortmund Universität, Diss. (A), Dortmund, 1978
- [95] Philippow, E.: *Grundlagen der Elektrotechnik*, Verl. Technik, Berlin, 2000
- [96] Boccaccini, A. R.; Kaya, C.: *Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites: a review*, Composite A, 32 (2001), S. 997-1006

- 
- [97] Boccaccini, A. R.; Kaya, C.: *The use of electrophoretic deposition for fabrication of ceramic and glass matrix composites*, Ceram. Trans., 153 (2004), S. 57-66
- [98] Ilston, T. J.; Doleman, P. A.; Butler, E. G.; Marquis, P. M.; Ponton, C. B.; Gilbert, M. J., UK Patent no. 9124816.1, November 1991
- [99] Kaya, C.; Kaya, F.; Boccaccini, A. R.; Chawla, K. K.: *Fabrication and characterisation of Ni-coated carbon fibre-reinforced alumina ceramic matrix composites using electrophoretic deposition*, Acta Materialia, 49 (2001), S. 1189-1197
- [100] Moritz, K.; Müller, E.: *Electrophoretic Infiltration of woven carbon fibre mats with SiC powder suspensions*, Key Eng. Mater., 206 - 213 (2002), S. 193 - 196
- [101] Ordnung, M.; Lehmann, J.; Ziegler, G.: Electrophoretic deposition of silicon powder for production of fibre-reinforced ceramic matrix composite. In *Electrophoretic deposition: Fundamentals and Applications*, eds. Boccaccini, A. R.; Van der Biest, O. und Talbot, J. B., The Electrochemical Society, Pennington. US, 2002, S. 255-263
- [102] Manocha, L. M.; Panchal, C.; Manocha, S.: *Silica/silica composites through electrophoretic infiltration. Effect of processing conditions on densification of composites*, Sci. Eng. Comp. Mater., 9 (2000), S. 219-230
- [103] Kaya, C.; Kaya, F.; Boccaccini, A. R.: *Electrophoretic deposition infiltration of 2-D metal fibre-reinforced cordierite matrix composites of tubular shape*, J. Mater. Sci., 37 (2002), S. 4145-4153
- [104] Jakubke, H. D.; Jeschkeit, H.: *Chemie Brockhaus ABC*, Brockhaus Verlag, Leipzig, 1987
- [105] *Hochleistungskeramik-Keramische Verbundwerkstoffe - Physikalische Eigenschaften - Bestimmung der Dichte und scheinbaren Porosität; Deutsche Fassung EN 1389 : 2003*, DIN EN 1389, 2004
- [106] Evans, A. G.; Marshall, D. B.: *Overview no. 85 The mechanical behavior of ceramic matrix composites*, Acta Metallurgica, 37 (1989) 10, S. 2567 - 2583
- [107] Evans, A. G.; Marshall, D. B.: *The mechanical behaviour of ceramic matrix composites*, Acta Metallurgica, 37 (1989) 10, S. 2567 - 2583

# Lebenslauf

---

## Persönliche Daten:

Name, Vorname	Stoll Quevedo, Erick Eduardo
Geburtsdatum	04. Juli 1976 in Trujillo, La Libertad, Perú
Staatsangehörigkeit	peruanisch
Familienstand	ledig

## Ausbildung und akademischer Werdegang:

1981-1992	„Augusto Weberbauer“ <b>Schule</b> in Lima/Perú (deutsche Privatschule)
1993-2000	<b>Maschinenbaustudium</b> an der „Pontificia Universidad Católica del Perú“
2000-2001	<b>Abschlussarbeit</b> an der Technischen Universität Ilmenau, Fakultät für Maschinenbau ( <u>Thema:</u> Mikrostrukturelle Charakterisierung und Verschleißigenschaften von Verbundwerkstoffen auf Wolframcarbidbasis)
2001	Zwischenabschluss als <b>Bachelor für Maschinenbau</b> an der „Pontificia Universidad Católica del Perú“
2002	Abschluss als <b>Diplom-Ingenieur</b> an der „Pontificia Universidad Católica del Perú“
2003-2006	<b>Doktorand</b> für Werkstofftechnik an der Technischen Universität Ilmenau ( <u>Thema:</u> Potentialunterstützte Herstellung von Faserverbundwerkstoffen)

## Praktikums – und Berufserfahrung:

Jan. 1998-Mrz. 1998	Praktikum bei „ <b>AEROPERU S.A.</b> “ (peruanische Fluggesellschaft, Lima/Perú) <u>Aufgaben:</u> Kontrolle bei der Flugzeugwartung, Entwicklung und Konstruktion eines Reinigungsgerätes für die Turbinenantriebe der Flugzeuge
Feb. 2000-Apr. 2000	Praktikum bei „ <b>FIMA S.A.</b> “ (Konstruktion und mechanische Industrie, Lima/Perú) <u>Aufgaben:</u> Konstruktion von Rohrverbindungen für den Bergbau mit AutoCAD
Okt. 2001-Jul. 2002	angestellt als Maschinenbauer bei der „ <b>GYM: GRAÑA Y MONTERO CONTRATISTAS</b> “, (peruanisches Bauunternehmen, Lima/Perú) <u>Aufgaben:</u> Entwicklungsprojekt für die Trinkwasserversorgung eines neuen Stadtteils in Lima
Jun. 2004-Sep. 2004	Forschungsprojekt am „ <b>IMPERIAL COLLEGE OF LONDON</b> “ (Institut für Werkstoffwissenschaft, London/England)
Mai 2006- Sep. 2006	<b>Wissenschaftliche Hilfskraft</b> für Werkstofftechnik an der Technischen Universität Ilmenau

## Liste der Veröffentlichungen

- [1] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H. G.; Kern, H.; Dlouhy, I.; Boccaccini, A. R.: *Progress in the characterisation of structural oxide/oxide ceramic matrix composites fabricated by electrophoretic deposition (EPD)*, Advanced Engineering Materials (2005)
- [2] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H. G.; Kern, H.; Boccaccini, A. R.: *Oxid/Oxid-Faserverbundwerkstoffe basierend auf elektrophoretischer Infiltration und Laminieretechnik*, "Vortragstexte des 15. Symposiums: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde", Universität Kassel, 6.-8. April 2005. Herausgeber: Schlimmer, M., Werkstoff- Informationsgesellschaft GmbH, S. 157-162
- [3] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H. G.; Kern, H.; Boccaccini, A. R.: *Requirements for designing stable suspension to produce ceramic matrix composites by electrophoretic deposition*, "International Conference ECO-BALT 2005", Riga, 5. und 6. May 2005. Herausgeber: Drille, M., S. 109-111
- [4] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H. G.; Kern, H.; Boccaccini, A. R.: *Progresses in the electrophoretic deposition technique to infiltrate oxide fibre mats for fabrication of ceramic matrix composites*, "2nd International Conference on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications", Barga/Italien, 29. Mai- 3. Juni 2005. Herausgeber: Boccaccini, A. R.; Van der Biest, O. und Talbot, J. B., Journal KEY ENGINEERING MATERIALS
- [5] Bernardo, E.; Stoll, E.; Boccaccini, A. R.: *Novel Basalt fibre reinforced glass matrix composites*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE (August 2005)
- [6] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H. G.; Kern, H.; Boccaccini, A. R.: *Anforderungen an die elektrophoretische Infiltration zur Herstellung von Oxid/Oxid-Faserverbundwerkstoffen*, "50. Internationalen Wissenschaftlichen Kolloquiums", Technische Universität Ilmenau, 19. - 23. September 2005.
- [7] Boccaccini, A. R.; Roether, J. A.; Thomas, B. J. C.; Shaffer, M. S. P.; Chavez, E.; Stoll, E.; Minay, E. J.: *The Electrophoretic Deposition of Inorganic Nanoscaled Materials - A review-*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 114 (2006) 1, S. 1-14
- [8] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H.-G.; Kern, H.; Thomas, B. J. C.; Boccaccini, A. R.: *Fabrication technologies for oxide-oxide ceramic matrix composites based on electrophoretic deposition*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006), S. 1567-1576
- [9] Stoll, E.; Mahr, P.; Krüger, H. G.; Kern, H.; Boccaccini, A. R.: *Mechanism of Electrophoretic Deposition of alumina particles onto oxide fibre mats for fabrication of ceramic matrix composites*, (2005 Manuskript in Vorbereitung)